(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

- (19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro
- (43) Internationales Veröffentlichungsdatum 11. Oktober 2001 (11.10.2001)
- PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/74770 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 207/38, 209/54, 491/10, A01N 43/36, 43/38, 43/90, C07C 233/51, C07D 309/14, C07C 233/52, A01N 43/12, C07D 307/94, C07C 69/757, C07D 309/38, A01N 43/16, C07C 49/733, A01N 35/06
- (21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP01/03215

(22) Internationales Anmeldedatum:

21. März 2001 (21.03.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

Angaben zur 100 16 544.3

3. April 2000 (03.04.2000) D

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RUTHER, Michael [DE/DE]; Hüsgen 8a, 40764 Langenfeld (DE). HAGE-MANN, Hermann [DE/DE]; Kandinskystr. 52, 51375 Leverkusen (DE). SCHNEIDER, Udo [DE/DE]; Heymannstr. 38, 51373 Leverkusen (DE). DOLLINGER, Markus [DE/US]; 13210 Knox, Overland Park, Kansas, KS 66213 (US). DAHMEN, Peter [DE/DE]; Altebrücker Str. 61, 41470 Neuss (DE). WACHENDORFF-NEU-MANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, 56566 Neuwied (DE). FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Str. 23, 40789 Monheim (DE). GRAFF, Alan [DE/DE]; Lortzingstr. 35, 51375 Leverkusen (DE).

BRETSCHNEIDER, Thomas [DE/DE]; Talstr. 29b, 53797 Lohmar (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscher Hof 15, 42799 Leichlingen (DE). DREWES, Mark, Wilhelm [DE/DE]; Goethestr. 38, 40764 Langenfeld (DE). FEUCHT, Dieter [DE/DE]; Ackerweg 9, 40789 Monheim (DE). LIEB, Folker [DE/DE]; Alfred-Kubin-Str. 1, 51375 Leverkusen (DE).

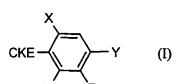
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: C2 PHENYL-SUBSTITUTED CYCLIC KETO-ENOLS USED AS PESTICIDES AND HERBICIDES
- (54) Bezeichnung: C₂-PHENYLSUBSTITUIERTE CYCLISCHE KETOENOLE ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL UND HERBIZIDE



- (57) Abstract: The invention relates to novel C_2 phenyl-substituted cyclic keto-enols of formula (I), in which W, X, Y, Z and CKE have the meanings as cited in the description. The invention also relates to methods for producing said C_2 phenyl-substituted cyclic keto-enols and to their use as pesticides and herbicides.
- (57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue C₂-phenylsubstituierte cyclische Ketoenole der Formel (I), in welcher W, X, Y, Z und CKE die in der Beschrei-

bung angegebene Bedeutung haben, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizid.

WO 01/74770 PCT/EP01/03215

C2-PHENYLSUBSTITUIERTE CYCLISCHE KETOENOLE ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL UND HERBIZIDE

Die vorliegende Erfindung betrifft neue C_2 -phenylsubstituierte cyclische Ketoenole, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

5

10

15

30

Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095) synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

In EP-A-0 262 399 und GB-A-2 266 888 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist. Bekannt mit herbizider, insektizider oder akarizider Wirkung sind unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-355 599 und EP-A-415 211) sowie substituierte monocyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-377 893 und EP-A-442 077).

Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-442 073) sowie 1H-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, WO 94/01 997, WO 95/26 954, WO 95/20 572, EP-A-0 668 267, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 97/43275, WO 98/05638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/24437, WO 99/43649, WO 99/48869 und WO 99/55673).

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte Δ^3 -Dihydrofuran-2-on-Derivate herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. DE-A-4 014 420). Die Synthese der als Ausgangsverbindungen verwendeten Tetronsäurederivate (wie z.B. 3-(2-Methyl-phenyl)-4-hydroxy-5-(4-fluorphenyl)- Δ^3 -dihydrofuranon-(2)) ist ebenfalls in DE-A-4 014 420 be-

WO 01/74770 PCT/EP01/03215

-2-

schrieben. Ähnlich strukturierte Verbindungen ohne Angabe einer insektiziden und/oder akariziden Wirksamkeit sind aus der Publikation Campbell et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76 bekannt. Weiterhin sind 3-Aryl- Δ^3 -dihydrofuranon-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften aus EP-A-528 156, EP-A-0 647 637, WO 95/26 345, WO 96/20 196, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 98/05638, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/43649, WO 99/48869 und WO 99/55673 bekannt. Auch 3-Aryl- Δ^3 -dihydrothiphen-on-Derivate sind bekannt (WO 95/26 345, 96/25 395, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 98/05638, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673).

5

10

15

20

25

30

Bestimmte, im Phenylring unsubstituierte Phenyl-pyron-Derivate sind bereits bekannt geworden (vgl. A.M. Chirazi, T. Kappe und E. Ziegler, Arch. Pharm. 309, 558 (1976) und K.-H. Boltze und K. Heidenbluth, Chem. Ber. 91, 2849), wobei für diese Verbindungen eine mögliche Verwendbarkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel nicht angegeben wird. Im Phenylring substituierte Phenyl-pyron-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften sind in EP-A-588 137, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/16 436, WO 97/19 941, WO 97/36 868, WO 98/05638, WO 99/43649, WO 99/48869 und WO 99/55673 beschrieben.

Bestimmte, im Phenylring unsubstituierte 5-Phenyl-1,3-thiazin-Derivate sind bereits bekannt geworden (vgl. E. Ziegler und E. Steiner, Monatsh. 95, 147 (1964), R. Ketcham, T. Kappe und E. Ziegler, J. Heterocycl. Chem. 10, 223 (1973)), wobei für diese Verbindungen eine mögliche Anwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel nicht angegeben wird. Im Phenylring substituierte 5-Phenyl-1,3-thiazin-Derivate mit herbizider, akarizider und insektizider Wirkung sind in WO 94/14 785, WO 96/02 539, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 99/05638, WO 99/43649, WO 99/48869 und WO 99/55673 beschrieben.

5

10

15

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte 2-Arylcyclopentandione herbizide und akarizide Eigenschaften besitzen (vgl. z.B. US-4 283 348; 4 338 122; 4 436 666; 4 526 723; 4 551 547; 4 632 698; WO 96/01 798; WO 96/03 366, WO 97/14 667 sowie WO 98/39281, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673). Außerdem sind ähnlich substituierte Verbindungen bekannt; 3-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-phenylcyclopent-2-en-1-on aus der Publikation Micklefield et al., Tetrahedron, (1992), 7519-26 sowie der Naturstoff Involutin (-)-cis-5-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,4-dihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-cyclopent-2-en-one aus der Publikation Edwards et al., J. Chem. Soc. S, (1967), 405-9. Eine insektizide oder akarizide Wirkung wird nicht beschrieben. Außerdem ist 2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,3-indandion aus der Publikation J. Economic Entomology, 66, (1973), 584 und der Offenlegungsschrift DE-A 2 361 084 bekannt, mit Angabe von herbiziden und akariziden Wirkungen.

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte 2-Arylcyclohexandione herbizide und akarizide Eigenschaften besitzen (US-4 175 135, 4 209 432, 4 256 657, 4 256 658, 4 256 659, 4 257 858, 4 283 348, 4 303 669, 4 351 666, 4 409 153, 4 436 666, 4 526 723, 4 613 617, 4 659 372, DE-A 2 813 341, sowie Wheeler, T.N., J. Org. Chem. 44, 4906 (1979)), WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673).

Die Wirksamkeit und Wirkungsbreite dieser Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht immer voll zufriedenstellend. Weiterhin ist die Pflanzenverträglichkeit dieser Verbindungen nicht immer ausreichend.

25 Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I) gefunden

in welcher

- W für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl steht,
- X für Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl steht,
- 5 Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, Alkenyl oder Alkinyl steht,
 - Z für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl steht,

mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste W, X, Y oder Z für eine Kette mit 10 mindestens zwei Kohlenstoffatomen steht,

CKE für eine der Gruppen

worin

15

5

15

20

25

30

- 5 -

A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls mindestens ein Ringatom durch ein Heteroatom ersetzt ist, oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,

10 B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, oder

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

D für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eines oder mehrere Ringglieder durch Heteroatome ersetzt sind, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder

A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen, bzw.

A und Q¹ gemeinsam für gegebenenfalls durch Hydroxy, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Cycloalkyl, Benzyloxy oder Aryl substituiertes Alkandiyl oder Alkendiyl stehen oder

5

10

25

- Q1 für Wasserstoff oder Alkyl steht,
- Q², Q⁴, Q⁵ und Q⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

Q³ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl (worin gegebenenfalls eine Methylengruppe

durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist) oder gegebenenfalls sub-

stituiertes Phenyl steht, oder

Q³ und Q⁴ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

15 G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

steht,

20 worin

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

- R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, das durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,
- R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,
- R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio und für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Cyclus stehen.

Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die

5

10

15

20

25

30

5

Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

Unter Einbeziehung der Bedeutungen (1) bis (7) der Gruppe CKE ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1) bis (I-7):

.15 worin

A, B, D, G, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1-a) bis (I-1-g), wenn CKE für die Gruppe (1) steht,

5

(I-1-g):

worin

5

A, B, D, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-2-a) bis (I-2-g), wenn CKE für die Gruppe (2) steht,

(I-2-a):

(I-2-c):

$$\begin{array}{c|c}
L \\
II \\
O - C - M - R^2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
A & X \\
O & X
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
Y \\
O & X
\end{array}$$

(I-2-b):

(I-2-d):

$$\begin{array}{c|c}
A & O-SO_2-R^3 \\
X & X \\
O & V & Z
\end{array}$$

(I-2-e):

$$\begin{array}{c|c}
 & L \\
 & R^4 \\
 & O-P \\
 & X R^5 \\
 & O W Z
\end{array}$$

(I-2-f):

$$\begin{array}{c|c}
A & & & \\
\hline
A & & & \\
\hline
O & & & \\
O & & & \\
\end{array}$$

(I-2-g):

$$\begin{array}{c|c}
 & L \\
 & R^6 \\
 & Q - C - N \\
 & R^7 \\
 & Q - C - N \\
 & R^7 \\
 & Q - C - N \\
 & R^7 \\
 & Q - C - N \\
 & R^7 \\
 & Q - C - N \\
 & R^7 \\
 & Q - C - N \\
 & R^7 \\
 & Q - C - N \\
 & R^7 \\
 & Q - C - N \\
 & Q - C - N \\
 & Q - C - N \\
 & R^7 \\
 & Q - C - N \\
 & Q - N \\$$

worin

A, B, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-3-a) bis (I-3-g), wenn CKE für die Gruppe (3) steht,

10

5

(I-3-b):

(I-3-e):

$$\begin{array}{c|c}
L \\
II \\
O-C-M-R^2 \\
X \\
O W Z
\end{array}$$

(I-3-e):

$$\begin{array}{c|c}
 & L & R^4 \\
 & O - P \\
 & X & R^5 \\
 & S & Q & Z
\end{array}$$

(I-3-g):

$$\begin{array}{c|c}
 & L \\
 & II \\
 & O-C-N \\
 & R^7 \\
 & X \\
 & R^7 \\
 & Y
\end{array}$$

worin

A, B, E, L, M, W, X, Y, Z, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutung besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I-4) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-5-A) und (I-5-B) vorliegen,

$$\begin{array}{c|c}
A & O-SO_2-R^3 \\
\hline
A & X & Y
\end{array}$$

(I-3-f):

$$\begin{array}{c|c}
 & O-E \\
 & X \\
 & X \\
 & Y \\
 & O W Z
\end{array}$$

5

was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I-4) zum Ausdruck gebracht werden soll.

Die Verbindungen der Formeln (I-4-A) und (I-4-B) können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formeln (I-4-A) und (I-4-B) lassen sich gegebenenfalls in an sich bekannter Weise durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

10

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt nicht aus, daß die Verbindungen gegebenenfalls in Form der Isomerengemische oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen können.

15

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-4-a) bis (I-4-g), wenn CKE für die Gruppe (4) steht,

(I-4-a):

(I-4-b):

(I-4-c):

(I-4-d):

$$A \xrightarrow{D} O O X$$
 $R^3-SO_2-O \xrightarrow{X} Y$

(I-4-e):

(I-4-f):

(I-4-g):

worin

A, D, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen

Bedeutungen besitzen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-5-a) bis (I-5-g), wenn CKE für die Gruppe (5) steht,

10

(I-5-b):

$$\begin{array}{c}
A \\
N \\
S \\
O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
A \\
N \\
X \\
Y
\end{array}$$

(I-5-c):

$$\begin{array}{c}
A \\
> N \\
S \\
> O \\
X \\
Y
\end{array}$$

(I-5-d):

(I-5-e):

$$\begin{array}{c}
A \\
N \\
S \\
N \\
S \\
N \\
X \\
Y
\end{array}$$

(I-5-f):

(I-5-g):

$$\begin{array}{c}
A \\
S \\
O \\
R^7 - N \\
R^6
\end{array}$$

worin

A, E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I-6) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-6-A) und (I-6-B) vorliegen,

5

was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I) zum Ausdruck gebracht werden soll.

10

Die Verbindungen der Formeln (I-6-A) und (I-6-B) können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formeln (I-6-A) und (I-6-B) lassen sich gegebenenfalls durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

15

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt nicht aus, daß die Verbindungen gegebenenfalls in Form der Isomerengemische oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen können.

20

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächlichen Strukturen (I-6-a) bis (I-6-g):

(I-6-a):

(I-6-b):

$$R^1$$
 A
 O
 X
 B
 Q^1
 Q^2
 O
 W
 Z

(I-6-c):

(I-6-d):

(I-6-e):

(I-6-f):

(I-6-g):

worin

A, B, Q¹, Q², E, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

5

Die Verbindungen der Formel (I-7) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-7-A) bzw. (I-7-B) vorliegen, was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I-7) zum Ausdruck gebracht werden soll:

$$Q^3$$
 Q^4
 Q^5
 Q^6
 Q^6
 Q^6
 Q^7
 Z
 Z

10

Die Verbindungen der Formeln (I-7-A) bzw. (I-7-B) können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formeln (I-7-A) und (I-7-B) lassen sich gegebenenfalls durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

15

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt ein, daß die betreffende Verbindung gegebenenfalls als Isomerengemisch oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen kann.

20

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächlichen Strukturen (I-7-a) bis (I-7-g):

(I-7-a):

(I-7-b):

(I-7-c):

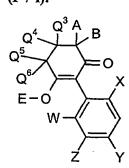
$$Q^4$$
 Q^3
 A
 B
 Q^5
 $Q^$

(I-7-d):

$$Q^{4}$$
 Q^{3}
 A
 B
 Q^{5}
 Q^{6}
 X
 X
 Z
 Y

(I-7-e):

(I-7-f):



(I-7-g):

worin

A, B, E, L, M, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

10 (A) Man erhält substituierte 3-Phenylpyrrolidin-2,4-dione bzw. deren Enole der Formel (I-1-a)

in welcher

A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man

N-Acylaminosäureester der Formel (II)

$$A \xrightarrow{CO_2 R^8} B$$

$$D \xrightarrow{N} Q$$

$$W \xrightarrow{Z} Y$$
(II)

in welcher

5

A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

10 R⁸ für Alkyl (bevorzugt C₁-C₆-Alkyl) steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

15 (B) Außerdem wurde gefunden, daß man substituierte 3-Phenyl-4-hydroxy-Δ3-dihydrofuranon-Derivate der Formel (I-2-a)

in welcher

20

A, B, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

Carbonsäureester der Formel (III)

$$A CO_2R^8$$

$$O X$$

$$O Y$$

$$Z$$

$$(III)$$

5 in welcher

A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

(C) Weiterhin wurde gefunden, daß man substituierte 3-Phenyl-4-hydroxy-Δ³-dihydrothiophenon-Derivate der Formel (I-3-a)

$$B \xrightarrow{A \text{ HO } X} Y$$
 $S \xrightarrow{Q \text{ W}} Z$
(I-3-a)

15

in welcher

A, B, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20 erhält, wenn man

ß-Ketocarbonsäureester der Formel (IV)

in welcher

A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

5

V für Wasserstoff, Halogen, Alkyl (bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl) oder Alkoxy (bevorzugt C_1 - C_8 -Alkoxy) steht,

10

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert.

(D) Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen substituierten 3-Phenylpyron-Derivate der Formel (I-4-a)

15

in welcher

A, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20

erhält, wenn man

Carbonylverbindungen der Formel (V)

- 25 -

in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

oder deren Silylenolether der Formel (Va)

in welcher

10

A, D und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Ketensäurehalogeniden der Formel (VI)

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (vorzugsweise für Chlor oder Brom) steht,

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden,

(E) dass man die neuen substituierten Phenyl-1,3-thiazin-Derivate der Formel (I-5-a)

$$A \longrightarrow S \longrightarrow V$$
 (I-5-a)

in welcher

5

A, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man Thioamide der Formel (VII)

10

in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Ketensäurehalogeniden der Formel (VI)

15

in welcher

Hal, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden,

(F) daß man Verbindungen der Formel (I-6-a)

5 in welcher

A, B,Q1, Q2, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man

10

20

Ketocarbonsäureester der Formel (VIII)

$$R^8O_2C$$
 A
 B
 O
 X
 Y
 Z
 $(VIIII)$

in welcher

A, B, Q¹, Q², W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, und

 R^8 für Alkyl (insbesondere C_1 - C_8 -Alkyl) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular cyclisiert.

Außerdem wurde gefunden,

(G) daß man Verbindungen der Formel (I-7-a)

in welcher

5

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man

10 6-Aryl-5-keto-hexansäureester der Formel (IX)

$$R^8O_2C$$
 Q^3
 Q^4
 Q^4
 Q^5
 Q^6
 Z
 Q^8
 Q^8

in welcher

15

A, B, Q^3 , Q^4 , Q^5 , Q^6 , W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben

und

 R^8 für Alkyl (bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl) steht,

20

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert; (H) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1(a-g)) bis (I-7(a-g)), in welchen A, B, D, G, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

5

wobei ein, maximal zwei Reste W, X, Y oder Z für R^{22} -C \equiv C- oder R^{22} stehen, R^{22} stehen, R^{22} stehen für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, bevorzugt für HC \equiv CH

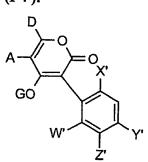
Wasserstoff oder C_1 - C_2 -Alkyl und besonders bevorzugt für Wasserstoff,

erhält, wenn man Verbindungen der Formel (I-1'(a-g)) bis (I-7'(a-g)),

$$(1-2')$$
:

(I-3'):

(I-4'):



(I-7'):

in welchen

5

A, B, D, G, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W', X', Y' und Z' die oben angegebene Bedeutung haben und wobei der Hochstrich ' bedeutet, dass ein, maximal zwei Reste W, X, Y und Z bei diesem Verfahren für Chlor, Brom, Jod, bevorzugt für Brom stehen, mit der Maßgabe, dass die anderen Reste W, X, Y oder Z nicht für Alkenyl oder Alkinyl stehen

10

mit Silylacetylenen der Formel (X-a) oder Vinylstananen der Formel (X-b)

$$R^{22}$$
— $C\equiv C$ — Si — Alk
 R^{21}
 $(X-a)$

15

in welchen Alk bevorzugt für C_1 - C_4 -Alkyl und

- R²¹ bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht,
- R²² bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₂-Alkyl und ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff steht,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base und eines Katalysators umsetzt, wobei als Katalysator insbesondere Palladiumkomplexe in Frage kommen.

Außerdem wurde gefunden

- (I) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-b) bis (I-7-b), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R¹, W, X, Y und Z die oben angebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-7-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
- 20 (α) mit Säurehalogeniden der Formel (XI)

$$Hal \bigvee_{O} \mathbb{R}^{1} \tag{XI}$$

in welcher

25 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht

oder

5

10

(B) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XII)

R1-CO-O-CO-R1

(XII)

5 in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

(J) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-7-c), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R², M, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-7-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (XIII)

R²-M-CO-Cl

(XIII)

in welcher

25

20

10

15

R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

(K) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-7-c), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R², M, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-7-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XIV)

$$CI \longrightarrow M-R^2$$

S (XIV)

10

5

in welcher

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

und

(L) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-d) bis (I-7-d), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R³, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-7-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

25

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XV)

$$R^3$$
-SO₂-Cl (XV)

in welcher

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

5

10

(M) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-e) bis (I-7-e), in welchen A, B, D, L, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R⁴, R⁵, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-7-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (XVI)

in welcher

15

L, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

20

25

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(N) d w b

daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-f) bis (I-7-f), in welchen A, B, D, E, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-7-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XVII) oder (XVIII)

$$Me(OR^{10})_t \quad (XVII) \qquad \begin{array}{c} R^{10} \\ N \\ R^{12} \end{array} \quad (XVIII)$$

in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium),

t für die Zahl 1 oder 2 und

10

 R^{10} , R^{11} , R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (bevorzugt $C_1\text{-}C_8\text{-}Alkyl$) stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

15

20

- (O) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-g) bis (I-7-g), in welchen A, B, D, L, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R⁶, R⁷, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-7-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
- (α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XIX)

$$R^{6}-N=C=L$$
 (XIX)

25

in welcher

R⁶ und L die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in

30 Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

(B) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XX)

$$R^6$$
 CI (XX)

5 in welcher

L, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden, daß die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide, Akarizide und Herbizide aufweisen.

15

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

- 20 W steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder Ethinyl.
 - X steht bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder Ethinyl.
- Y steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, C₂-C₆-Alkenyl oder
 Ethinyl.
 - Z steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder -Ethinyl

mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste W, X, Y oder Z für eine Kette mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen steht.

CKE steht bevorzugt für eine der Gruppen

5

10

15

steht bevorzugt für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Naphthyl, Hetaryl mit 5

bis 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl, Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Thienyl), Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl oder Naphthyl- C_1 - C_6 -alkyl.

- 5 B steht bevorzugt für Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_8 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkyl oder
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen <u>bevorzugt</u> für gesättigtes C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder ungesättigtes C₅-C₁₀-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach oder zweifach durch C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, Halogen oder Phenyl substituiert sind oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für C₃-C₆-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthaltende gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituierte Alkylendiyl-, oder durch eine Alkylendioxyloder durch eine Alkylendithioyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis achtgliedrigen Ring bildet oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen <u>bevorzugt</u> für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₂-C₆-Alkandiyl, C₂-C₆-Alkendiyl oder C₄-C₆-Alkandiendiyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

D

5

10

15

20

steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl oder Triazolyl), Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Hetaryl-C₁-C₆-alkyl mit 5 oder 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl oder Triazolyl) oder

A und D stehen gemeinsam bevorzugt für jeweils gegebenenfalls substituiertes C3-C6-Alkandiyl oder C3-C6-Alkendiyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch eine Carbonylgruppe, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen:

Halogen, Hydroxy, Mercapto oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C1-C10-Alkyl, C1-C6-Alkoxy, C1-C6-Alkylthio, C3-C7-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy, oder eine weitere C3-C6-Alkandiylgruppierung, C3-C6-Alkendiylgruppierung oder eine Butadienylgruppierung, die gegebenenfalls durch C1-C6-Alkyl substituiert ist oder in der gegebenenfalls zwei benachbarte Substituenten mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen weiteren gesättigten oder ungesättigten Cyclus mit 5 oder 6 Ringatomen bilden (im Fall der Verbindung der Formel (I-1) stehen A und D dann gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind beispielsweise für die weiter unten genannten Gruppen AD-1 bis AD-10), der Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, oder worin gegebenenfalls eine der folgenden Grup-

pen

25

WO 01/74770

enthalten ist, oder

A und Q¹ stehen gemeinsam bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Halogen, Hydroxy, durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C¹-C¹0-Alkyl, C¹-C⁶-Alkoxy, C¹-C⁶-Alkylthio, C³-Cʔ-Cyclo-alkyl oder durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C¹-C⁶-Alkyl oder C¹-C⁶-Alkoxy substituiertes Benzyloxy oder Phenyl substituiertes C³-C₆-Alkandiyl oder C⁴-C₆-Alkendiyl, welches außerdem gegebenenfalls eine der nachstehenden Gruppen

enthält oder durch eine C₁-C₂-Alkandiylgruppe oder durch ein Sauerstoffatom überbrückt ist oder

- 5 Q¹ steht bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl.
 - Q^2 , Q^4 , Q^5 und Q^6 stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff oder $C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl$.
- 10 Q³ steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder
- Q³ und Q⁴ stehen bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituierten C₃-C₇-Ring, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

G steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^1$$
 (b), R^2 (c), $SO_2 R^3$ (d), R^5 (e), R^6 (e), R^7 (g), insbesondere für (a), (b), (c) oder (g)

in welchen

5

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- 10 M für Sauerstoff oder Schwefel steht.
- steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder mehrere (bevorzugt nicht mehr als zwei) nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,
- für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alk-oxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,
- für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes PhenylC₁-C₆-alkyl,

15

20

25

30

für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6gliedriges Hetaryl (beispielsweise Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl),

für gegebenenfalls durch Halogen oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiertes Phenoxy- C_1 - C_6 -alkyl oder

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiertes 5-oder 6-gliedriges Hetaryloxy- C_1 - C_6 -alkyl (beispielsweise Pyridyloxy- C_1 - C_6 -alkyl, Pyrimidyloxy- C_1 - C_6 -alkyl oder Thiazolyloxy- C_1 - C_6 -alkyl).

R² steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alk-oxy-C₂-C₈-alkyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_8 -Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R⁴ und R⁵ stehen bevorzugt unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₈-Alkenylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro,

Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

- R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
- steht bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkoxy.
 - R¹⁴ steht bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl oder
 - R¹³ und R¹⁴ stehen gemeinsam bevorzugt für C₄-C₆-Alkandiyl.
 - R^{15} und R^{16} sind gleich oder verschieden und stehen bevorzugt für C_1 - C_6 -Alkyl oder

25

10

15

20

25

- R¹⁵ und R¹⁶ stehen gemeinsam bevorzugt für einen C₂-C₄-Alkandiylrest, der gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist.
- R¹⁷ und R¹⁸ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder
- R¹⁷ und R¹⁸ stehen gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, bevorzugt für eine Carbonylgruppe oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
 - $\rm R^{19}$ und $\rm R^{20}$ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für C $_1$ -C $_{10}$ -Alkyl, C $_2$ -C $_{10}$ -Alkenyl, C $_1$ -C $_{10}$ -Alkoxy, C $_1$ -C $_{10}$ -Alkylamino, C $_3$ -C $_{10}$ -Alkenylamino, Di-(C $_1$ -C $_{10}$ -alkylamino oder Di-(C $_3$ -C $_{10}$ -alkenylamino.
- W steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl oder Ethinyl.
 - X steht besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl oder Ethinyl.
 - Y steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, C₂-C₄-Alkenyl oder Ethinyl.
- steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl oder
 Ethinyl

mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste W, X, Y oder Z für eine Kette mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen steht, wobei maximal nur einer der Reste W, X, Y oder Z für C₂-C₄-Alkenyl oder Ethinyl stehen darf.

5 CKE steht besonders bevorzugt für eine der Gruppen

A G (7).

10

A steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-4), (I-6) und (I-7)) jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-

10

25

30

Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

- B steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl oder
- A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für gesättigtes oder ungesättigtes C₅-C₇-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch C₁-C₆-Alkyl, Trifluormethyl oder C₁-C₆-Alkoxy, substituiert ist oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C₅-C₆-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Sauerstoff- oder Schwefelatome enthaltende gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierte Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithiol-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₂-C₄-Alkandiyl, C₂-C₄-Alkendiyl oder Butadiendiyl stehen.
 - steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl, für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-1)) für jeweils gegebenenfalls einfach bis

zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Pyridyl, oder

A und D stehen gemeinsam besonders bevorzugt für gegebenenfalls substituiertes C3-C5-Alkandiyl, in welchem eine Methylengruppe durch eine Carbonylgruppe (nicht jedoch im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)), Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein kann, wobei als Substituenten C1-C2-Alkyl in Frage kommen oder

10

AD-10

A und D stehen (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10:

oder

- A und Q¹ stehen gemeinsam besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach
 oder zweifach, gleich oder verschieden durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂Alkoxy substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl oder
 - Q1 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff.
- 10 Q² steht besonders bevorzugt für Wasserstoff.
 - Q^4 , Q^5 und Q^6 stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_3 -Alkyl.
- 15 Q³ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, oder gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, oder
- Q³ und Q⁴ stehen besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituierten gesättigten C₅-C₆-Ring, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
 - G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^{1}$$
 (b), R^{2} (c), SO_{2} R^{3} (d), R^{5} (e), R^{6} (e), R^{7} (g), insbesondere für (a), (b) oder (c),

in welchen

25

 R^1

 \mathbb{R}^2

 \mathbb{R}^3

5

10

15

20

25

30

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
M für Sauerstoff oder Schwefel steht.
steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C ₁ -C ₈ -Alkyl, C ₂ -C ₈ -Alkenyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-C ₁ -C ₂ -alkyl C ₁ -C ₄ -Alkylthio-C ₁ -C ₂ -alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C ₁ -C ₂ -Alkyl oder C ₁ -C ₂ -Alkoxy substituiertes C ₃ -C ₆ -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff ersetzt sind,
für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano Nitro, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, C ₁ -C ₂ -Halogenalkyl oder C ₁ -C ₂ -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl,
steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C ₁ -C ₈ -Alkyl, C ₂ -C ₈ -Alkenyl oder C ₁ -C ₄ -Alkoxy-C ₂ -C ₄ -alkyl,
für gegebenenfalls durch C_1 - C_2 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder
für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C_1 -

C₆-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom,

15

25

C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl,

steht besonders bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₄-Alkenylthio,
C₃-C₆-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor,
Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

R⁵ steht besonders bevorzugt für C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Alkylthio.

- steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl.
- 20 R^7 steht besonders bevorzugt für C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl.
 - R⁶ und R⁷ stehen besonders bevorzugt zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten C₅-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

In den als besonders bevorzugt genannten Restedefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

30 W steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, Vinyl, oder Ethinyl.

- X steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Vinyl, oder Ethinyl,
- 5 Y steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, Vinyl oder Ethinyl.
 - Z steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Butyl, Vinyl oder Ethinyl,

mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste W, X, Y oder Z für eine Kette mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen steht, wobei maximal nur einer der Reste W, X, Y oder Z für Vinyl oder Ethinyl stehen darf,

15 CKE steht ganz besonders bevorzugt für eine der Gruppen

A
$$G$$
 (2), G (2), G (2), G (3), G (6), G (6), G (7).

WO 01/74770 PCT/EP01/03215

- 53 -

A steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl und nur im Fall der Verbindungen der Formel (I-5) für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl.

5

10

15

20

25

30

B steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für gesättigtes C₅-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy substituiert ist oder

- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für C₆-Cycloalkyl, welches durch mit zwei nicht direkt benachbarten Sauerstoffatomen enthaltende Alkylendioxyl-Gruppe substituiert ist,
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für C₅-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl, worin zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für C₂-C₄-Alkandiyl oder C₂-C₄-Alkendiyl oder Butadiendiyl stehen.
- steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-1)) für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Pyridyl,

oder

A und D stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl, worin gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

A und Q¹ stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Methyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl oder

- Q1 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff.
- Q2 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff.

15

10

5

- Q⁴, Q⁵ und Q⁶ stehen ganz besonders bevorzugt unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl.
- Q³ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl, oder
 - Q^3 und Q^4 stehen ganz besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach durch Methyl oder Methoxy substituierten gesättigten C_5 - C_6 -Ring.

25

G steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

20

30

- steht ganz besonders bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-alkyl, C₁-C₂-Alkylthio-C₁-alkyl oder gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl oder Cyclohexyl,
- für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,
 - R² steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl, Phenyl oder Benzyl.
 - W steht insbesondere bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder i-Propyl,
 - X steht insbesondere bevorzugt für Methyl, Ethyl, i-Propyl oder Vinyl,
 - Y steht insbesondere bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, Vinyl oder Ethinyl,
- Z steht insbesondere bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder i-25 Butyl,

mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste W, X, Y oder Z für eine Kette mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen steht, wobei maximal nur einer der Reste W, X, Y oder Z für Vinyl oder Ethinyl stehen darf,

CKE steht insbesondere bevorzugt für eine der Gruppen

20

- A steht insbesondere bevorzugt für Methyl,
- 5 B steht insbesondere bevorzugt für Methyl,
 - A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen insbesondere bevorzugt für gesättigtes C₅-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy substituiert ist.

A und B stehen insbesondere gemeinsam für

- D steht insbesondere bevorzugt für Wasserstoff oder (jedoch nicht im Fall der Verbindung der Formel (I-1)) für durch Fluor substituiertes Phenyl,
 - G steht insbesondere bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

- R^1 steht insbesondere bevorzugt für C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_2 -Alkoxymethyl,
- R² steht insbesondere bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl.

15

25

30

Für CKE = (6) stehen

A und Q1 gemeinsam insbesondere bevorzugt für C3-C4-Alkyandiyl und

5 B und Q² jeweils insbesondere bevorzugt für Wasserstoff,

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als insbesondere bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Gegebenenfalls substituierte Reste können, sofern nichts anderes angegeben ist, einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-1-a) genannt:

5 <u>Tabelle 1:</u> $W = CH_3$, $X = CH_3$, $Y = C \equiv CH$, Z = H.

Α	В	D
CH ₃	H	H
C ₂ H ₅	H	Н
C ₃ H ₇	H	H
i-C ₃ H ₇	H	Н
C ₄ H ₉	H	H
i-C ₄ H ₉	H	Н
s-C ₄ H ₉	Н	H
t-C ₄ H ₉	H	Н
CH ₃	CH ₃	Н
C ₂ H ₅	CH ₃	Н
C ₃ H ₇	CH ₃	Н
i-C ₃ H ₇	CH ₃	H
C ₄ H ₉	CH ₃	Н
i-C ₄ H ₉	CH ₃	Н
s-C ₄ H ₉ t-C ₄ H ₉	CH ₃	H
t-C ₄ H ₉	CH ₃	Н

Fortsetzung Tabelle 1:

A	В	D	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	·
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	H	
Δ_	CH ₃	H	
	СН3	Н	
	CH ₃	Н	
	H ₂) ₂ -	Н	
-(CF	H ₂) ₄ -	H	
	¹ 2)5-	Н	
	¹ 2)6-	H	
-(CH ₂) ₇ -		H	
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		Н	
-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -		Н	
-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -		Н	
-CH ₂ -CHC	H ₃ -(CH ₂) ₃ -	Н	
-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		Н	
-(CH ₂) ₂ -CHC	C ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	H	
-(CH ₂) ₂ -CHC	C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	H	
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		H	
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H	
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		H	\dashv
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		Н	\dashv
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		Н	\dashv
-(CH ₂) ₂ -C(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -		Н	1

Fortsetzung Tabelle 1:

A	В	D
	-CH ₂ -(CHCH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -	н
	-CH ₂ -CH-(CH ₂) ₂ -CH CH ₂	Н
	- CH ₂ -CH-CH ₂ -CH-CH ₂ -CH ₂	Н
	$-CH_2-CH$ $-CH-(CH_2)_2$ $-CH-(CH_2)_3$	H
		H
		Н
	-(CH ₂) ₃ -	H
	-(CH ₂) ₄ -	Н
-CH ₂ -CHCH ₃ -CH ₂ -		Н
	-CH ₂ -CH ₂ -CHCH ₃ -	H
	-CH ₂ -CHCH ₃ -CHCH ₃ -	Н
	-CH ₂ -S-CH ₂ -	Н
-CH ₂ -S-(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -S-CH ₂ -		Н
-CH ₂ -CHCH-		Н
H	CH ₃	Н
H	C ₂ H ₅ C ₃ H ₇	Н
H	C ₃ H ₇	Н

Fortsetzung Tabelle 1:

A	В	D	
Н	i-C ₃ H ₇	Н	
Н	Δ	H	
Н		н	
Н		Н	
CH ₃	CH ₃	Н	
CH ₃	C ₂ H ₅	Н	
CH ₃	C ₃ H ₇	Н	
CH ₃	i-C ₃ H ₇	Н	
СН3	Δ_	H	
CH ₃		н	
CH ₃		Н	
C ₂ H ₅	CH ₃	Н	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н	

Tabelle 2: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben $W = CH_3$; $X = CH_3$; $Y = CH = CH_2$; Z = H.

5 <u>Tabelle 3:</u> A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben $W = CH_3$; $X = C_2H_5$; $Y = CH_3$; Z = H.

Tabelle 4: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben $W = CH_3$; $X = CH_3$; $Y = C_2H_5$; Z = H.

25

Tabelle 5: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$W = C_2H_5$$
; $X = C_2H_5$; $Y = CH_3$; $Z = H$.

5 Tabelle 6: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$W = C_2H_5; X = C_2H_5; Y = C_2H_5; Z = H.$$

Tabelle 7: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben
$$W = CH_3$$
; $X = C = CH$; $Y = CH_3$; $Z = H$.

Tabelle 8: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben $W = CH_3$; $X = CH = CH_2$; $Y = CH_3$; Z = H.

Tabelle 9: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben $W = CH_3; X = C_2H_5; Y = C_2H_5; Z = H.$

<u>Tabelle 10:</u> A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben W = H; $X = CH_3$; Y = C = CH; Z = H.

20 Tabelle 11: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben W = H; $X = CH_3$; $Y = CH = CH_2$; Z = H.

Tabelle 12: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben W = H; $X = C_2H_5$; $Y = CH_3$; Z = H.

<u>Tabelle 13:</u> A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben W = H; $X = CH_3$; $Y = C_2H_5$; Z = H.

Tabelle 14: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben $W = H; X = CH_3; Y = H; Z = C_2H_5.$

WO 01/74770 PCT/EP01/03215

- 63 -

Tabelle 15: A, B und D wie in Tabelle 1 angegeben W = H; $X = CH_3$; $Y = CH_3$; $Z = C_2H_5$.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-2-a) genannt:

$$A \longrightarrow CH X$$

$$C \longrightarrow CY$$

$$C \longrightarrow CY$$

$$C \longrightarrow CY$$

5

Tabelle 16: $W = CH_3$, $X = CH_3$, $Y = C \equiv CH$, Z = H

A	В
CH ₃	Н
C ₂ H ₅	H
C ₃ H ₇	H ·
i-C ₃ H ₇	H
C ₄ H ₉	Н
i-C ₄ H ₉	Н
s-C ₄ H ₉	Н
t-C ₄ H ₉	Н
CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃
C ₃ H ₇	CH ₃
i-C ₃ H ₇	CH ₃
C ₄ H ₉	CH ₃
i-C ₄ H ₉	CH ₃
s-C ₄ H ₉	CH ₃
t-C ₄ H ₉	CH ₃

Fortsetzung Tabelle 16:

A	В	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	
Δ_	CH ₃	
	CH ₃	
	CH ₃	
-(CH	12)2-	
-(CH ₂) ₄ -		
-(CH	2)5-	
-(CH	2)6-	
-(CH ₂) ₇ -		
-(CH ₂) ₂ -C)-(CH ₂) ₂ -	
-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -		
-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -		
-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -		
-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		
(CH ₂) ₂ -CHC ₂	₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		
-(CH ₂) ₂ -C(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -		

Fortsetzung Tabelle 16:

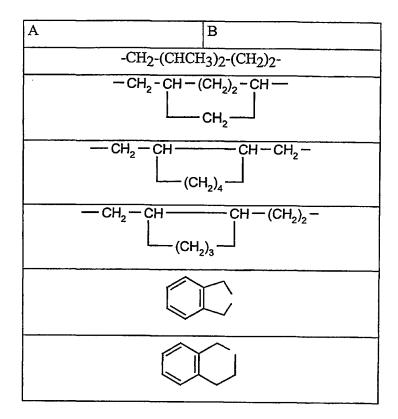


Tabelle 17: A und B wie in Tabelle 16 angegeben $W = CH_3$; $X = CH_3$; $Y = CH = CH_2$; Z = H.

5 Tabelle 18: A und B wie in Tabelle 16 angegeben $W = CH_3$; $X = C_2H_5$; $Y = CH_3$; Z = H.

10

Tabelle 19: A und B wie in Tabelle 16 angegeben $W = CH_3$; $X = CH_3$; $Y = C_2H_5$; Z = H.

Tabelle 20: A und B wie in Tabelle 16 angegeben $W = C_2H_5$; $X = C_2H_5$; $Y = CH_3$; Z = H.

Tabelle 21: A und B wie in Tabelle 16 angegeben $W = C_2H_5; X = C_2H_5; Y = C_2H_5; Z = H.$

- 67 -

Tabelle 22: A und B wie in Tabelle 16 angegeben
$$W = CH_3$$
; $X = C = CH$; $Y = CH_3$; $Z = H$.

5 Tabelle 23: A und B wie in Tabelle 16 angegeben
$$W = CH_3; X = CH = CH_2; Y = CH_3; Z = H.$$

Tabelle 24: A und B wie in Tabelle 16 angegeben
$$W = CH_3$$
; $X = C_2H_5$; $Y = C_2H_5$; $Z = H$.

10

Tabelle 25: A und B wie in Tabelle 16 angegeben
$$W = H$$
; $X = CH_3$; $Y = C = CH$; $Z = H$.

Tabelle 26: A und B wie in Tabelle 16 angegeben $W = H; X = CH_3; Y = CH = CH_2; Z = H.$

<u>Tabelle 27:</u> A und B wie in Tabelle 16 angegeben W = H; $X = C_2H_5$; $Y = CH_3$; Z = H.

20 <u>Tabelle 28:</u> A und B wie in Tabelle 16 angegeben W = H; $X = CH_3$; $Y = C_2H_5$; Z = H.

<u>Tabelle 29:</u> A und B wie in Tabelle 16 angegeben W = H; $X = CH_3$; Y = H; $Z = C_2H_5$.

25

30

<u>Tabelle 30:</u> A und B wie in Tabelle 16 angegeben $W = H; X = CH_3; Y = CH_3; Z = C_2H_5.$

Verwendet man gemäß Verfahren (A) N-(2-Methyl-4-ethinyl-phenylacetyl)-1-aminocyclohexan-carbonsäureethylester als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (B) O-(2,4,6-Triethyl-phenylacetyl)-2-hydroxyisobuttersäureethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (C) 2-(2,6-Dimethyl-4-ethyl-phenyl)-4-(4-methoxy)-benzylmercapto-4-methyl-3-oxo-valeriansäure-ethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$H_3CO$$
 H_3C
 CH_3
 C_2H_5
 C_2H_5
 CH_3
 C_2H_5
 CH_3
 C_2H_5
 CH_3
 C_2H_5
 CH_3
 $CH_$

15

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D) (Chlorcarbonyl)-2-(2-ethyl-4,6-dimethyl)-phenyl)-keten und Aceton als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf

des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (E) (Chlorcarbonyl)-2-(2,6-dimethyl-4-ethyl-phenyl)-keten und Thiobenzamid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

10

$$H_5C_2$$
 CH_3
 CH_3

Verwendet man gemäß Verfahren (F) 5-(2,4-Diethyl-6-methyl-phenyl)-2,3-tetramethylen-4-oxo-valeriansäureethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen

15 Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$C_2H_5$$
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5

10

15

Verwendet man gemäß Verfahren (G) 5-[(2,4,6-Triethyl-phenyl)-phenyl]-2,2-dimethyl-5-oxo-hexansäure-ethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$H_3C$$
 C_2H_5
 C_2H_5

Verwendet man gemäß Verfahren (H) 3-[(2,6-Dimethyl-4-brom)-phenyl]-4,4-(pentamethylen)-pyrrolidin-2,4-dion als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (Iα) 3-(2,6-Dimethyl-4-ethinyl-phenyl)-5,5-dimethylpyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

10

Verwendet man gemäß Verfahren (Iß) 3-(2-Ethyl-4,6-dimethyl-phenyl)-4-hydroxy-5-phenyl- Δ^3 -dihydrofuran-2-on und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (J) 8-[(2,6-Diethyl-4-methyl)-phenyl]-1-aza-bicyclo-(4,3,0¹,6)-nonan-7,9-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & O \\ O \cdot C \cdot CI \\ O \cdot C_2H_5 & O \cdot C_2H_5 \\ \hline O \cdot C_2H_5 & C_2H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_2 \cdot O \cdot C \cdot O \\ \hline \\ Base & O \cdot C_2H_5 \\ \hline \end{array}$$

Verwendet man gemäß Verfahren (K), 3-(2-Ethyl-4,6-dimethyl -phenyl)-4-hydroxy5-methyl-6-(3-pyridyl)-pyron und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf folgendermaßen wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (L) 3-(2,6-Dimethyl-4-ethyl-phenyl)-5,5-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

15

Verwendet man gemäß Verfahren (M) 3-(2,4-Diethyl-6-methyl-phenyl)-4-hydroxy-5,5-dimethyl-Δ³-dihydrofuran-2-on und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-tri-fluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$H_3C$$
 CH_3
 CH_5
 CH_5

Verwendet man gemäß Verfahren (N) 3-(2,4,6-Triethyl-phenyl]-5-cyclopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des

erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

Verwendet man gemäß Verfahren (O) Variante α 3-(2,4-Diethyl-6-methyl-phenyl)-4hydroxy-5-tetramethylen- Δ^3 -dihydro-furan-2-on und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

10

15

Verwendet man gemäß Verfahren (O) Variante ß 3-(4-Ethinyl-2,6-dimethyl-phenyl)-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangspro-

dukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)

in welcher

5

A, B, D, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

10 Man erhält die Acylaminosäureester der Formel (II) beispielsweise, wenn man Aminosäurederivate der Formel (XXI)

in welcher

15

A, B, R⁸ und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXII)

20

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

5 acyliert (Chem. Reviews <u>52</u>, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. <u>6</u>, 341-5, 1968)

oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (XXIII)

10

in welcher

A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

Die Verbindungen der Formel (XXIII)

$$\begin{array}{c|c} A & CO_2H & X \\ D & V & X \end{array}$$

in welcher

20

A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXIII), wenn man Aminosäuren der Formel (XXIV)

$$\begin{array}{c}
A \\
B
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CO_2H \\
D
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
NH
\end{array}$$
(XXIV)

5 in welcher

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXII)

10

in welcher

W, X, Y und Z

die oben angegebenen Bedeutungen haben und

15 Hal für Chlor oder Brom steht,

beispielsweise nach Schotten-Baumann acyliert (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 505).

- Die Verbindungen der Formel (XXII) sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren darstellen (s. z.B. H. Henecka, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 8, S. 467-469 (1952)).
- Man erhält die Verbindungen der Formel (XXII) beispielsweise, indem man substituierte Phenylessigsäuren der Formel (XXV)

WO 01/74770 PCT/EP01/03215

- 77 -

$$Y \longrightarrow X$$
 CO_2H
 (XXV)

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

5

10

15

20

25

mit Halogenierungsmitteln (z.B. Thionylchlorid, Thionylbromid, Oxalylchlorid, Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphorpentachlorid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. gegebenenfalls chlorierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Methylenchlorid) bei Temperaturen von -20°C bis 150°C, bevorzugt von -10°C bis 100°C, umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (XXI) und (XXIV) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen (siehe z.B. Compagnon, Miocque Ann. Chim. (Paris) [14] 5, S. 11-22, 23-27 (1970)).

Die substituierten cyclischen Aminocarbonsäuren der Formel (XXIV), in der A und B einen Ring bilden, sind im allgemeinen nach der Bucherer-Bergs-Synthese oder nach der Strecker-Synthese erhältlich und fallen dabei jeweils in unterschiedlichen Isomerenformen an. So erhält man unter den Bedingungen der Bucherer-Bergs-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als β bezeichnet), in welchen die Reste R und die Carboxylgruppe äquatorial stehen, während nach den Bedingungen der Strecker-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als α bezeichnet) anfallen, bei denen die Aminogruppe und die Reste R äquatorial stehen.

R H CO₂H NH₂

Bucherer-Bergs-Synthese

Strecker-Synthese

(B-Isomeres)

(\alpha-Isomeres)

5 (L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961); J.T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. <u>53</u>, 3339 (1975).

Weiterhin lassen sich die bei dem obigen Verfahren (A) verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (II)

10

in welcher

A, B, D, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

herstellen, wenn man Aminonitrile der Formel (XXVI)

in welcher

20

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXII)

in welcher

5

W, X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,

zu Verbindungen der Formel (XXVII)

10

in welcher

A, B, D, W, X, Y und Z

die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 umsetzt,

und diese anschließend einer sauren Alkoholyse unterwirft.

Die Verbindungen der Formel (XXVII) sind ebenfalls neu.

20

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) als Ausgangstoffe benötigten Verbindungen der Formel (III)

WO 01/74770 PCT/EP01/03215

- 80 -

$$A \longrightarrow CO_2R^8$$

$$X \longrightarrow Y$$

$$W \longrightarrow Y$$

$$Z$$

$$(III)$$

in welcher

A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

5

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

10 So erhält man die Verbindungen der Formel (III) beispielsweise, wenn man

2-Hydroxycarbonsäureester der Formel (XXVIII)

in welcher

20

A, B und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXII)

in welcher

W, X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,

acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953)).

5

Weiterhin erhält man Verbindungen der Formel (III), wenn man

substituierte Phenylessigsäuren der Formel (XXV)

$$Y \xrightarrow{X} CO_2H$$
 (XXV)

10

in welcher

W, X, Y und Z

die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 mit α-Halogencarbonsäureestern der Formel (XXIX)

in welcher

A, B und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal

für Chlor oder Brom steht,

alkyliert.

25

20

Die Verbindungen der Formel (XXV) sind neu.

Die Verbindungen der Formel (XXIX) sind käuflich.

Beispielsweise erhält man die Verbindungen der Formel (XXV),

5

$$\begin{array}{c} X \\ Y \longrightarrow \begin{array}{c} X \\ CO_2H \end{array} \\ (XXV) \end{array}$$

in welcher

W, X, Y und Z

die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

und Y

außerdem für -C≡C-Si(CH₃)₃ stehen kann,

wenn man Phenylessigsäureester der Formel (XXX)

$$Y \xrightarrow{X} CO_{2}R^{8}$$
 (XXX)

in welcher

W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart von Säuren oder Basen, in Gegenwart eines Lösungsmittels unter allgemein bekannten Standardbedingungen verseift.

Die Verbindungen der Formel (XXX) sind neu.

Die Verbindungen der Formel (XXX)

20

$$Y \longrightarrow CO_2R^8$$
 (XXX)

W, X. Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

und Y

5

außerdem für -C≡C-Si(CH₃)₃ stehen kann,

erhält man beispielsweise,

wenn man Phenylessigsäureester der Formel (XXX-a)

$$Y \longrightarrow X$$
 CO_2R^8
 $(XXX-a)$

in welcher

15 R⁸, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

und ein oder zwei der Reste insbesondere ein Rest W, X, Y oder Z für Chlor, Brom oder Jod, insbesondere für Brom steht, mit der Maßgabe, dass die anderen Reste W, X, Y oder Z nicht für Alkenyl oder Alkinyl stehen,

20

mit Silylacetylen der Formel (X-a) oder Vinylstananen der Formel (X-b)

H-C
$$\equiv$$
C-Si-Alk (X-a) HC=CH-Sn-Alk (X-b) Alk

10

15

20

in welchen Alk, bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl,

 R^{21} bevorzugt für C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl steht und

R²² die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base und eines Katalysators (bevorzugt eines der oben genannten Palladiumkomplexe) umsetzt.

Die Phenylessigsäureester der Formel (XXX-a) sind teilweise aus den Anmeldungen WO 96/35 664, WO 97/02 243, WO 97/01535, WO 97/36868 oder WO 98/05638 bekannt oder lassen sich nach den dort beschriebenen Verfahren herstellen.

Weiterhin erhält man Phenylessigsäureester der Formel (XXX) nach den weiter hinten beschriebenen Verfahren (P) und (Q).

Die bei dem obigen Verfahren (C) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (IV)

$$\begin{array}{c|c}
 & S & CO \\
 & B & X \\
 & O & X \\
 & O & X
\end{array}$$
(IV)

in welcher

25 A, B, V, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- 85 -

sind neu.

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

5 Man erhält die Verbindungen der Formel (IV) beispielsweise, wenn man

substituierte Phenylessigsäureester der Formel (XXX)

$$Y \longrightarrow X CO_2R^8$$
 (XXX)

in welcher

W, X, Y, R⁸ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit 2-Benzylthio-carbonsäurehalogeniden der Formel (XXXI)

15

in welcher

A, B und V die oben angegebenen Bedeutungen haben und

20

25

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

in Gegenwart von starken Basen acyliert (siehe z.B. M.S. Chambers, E.J. Thomas, D.J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228).

Die Benzylthio-carbonsäurehalogenide der Formel (XXXI) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (J. Antibiotics (1983), <u>26</u>, 1589).

Die bei den obigen Verfahren (D) und (E) als Ausgangsstoffe benötigten Halogencarbonylketene der Formel (VI) sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen (vgl. beispielsweise Org. Prep. Proced. Int., 7, (4), 155-158, 1975 und DE 1 945 703). So erhält man z.B. die Verbindungen der Formel (VI)

10

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

15

Hal für Chlor oder Brom steht,

wenn man

20 substituierte Phenylmalonsäuren der Formel (XXXII)

in welcher

25 W, X, Y und Z

die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Säurehalogeniden, wie beispielsweise Thionylchlorid, Phosphor(V)chlorid, Phosphor(III)chlorid, Oxalylchlorid, Phosgen oder Thionylbromid gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie beispielsweise Diethylformamid, Methyl-Sterylformamid oder Triphenylphosphin und gegebenenfalls in Gegenwart von Basen wie z.B. Pyridin oder Triethylamin, umsetzt.

Die substituierten Phenylmalonsäuren der Formel (XXXII) sind neu. Sie lassen sich in einfacher Weise nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. z.B. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 517 ff, EP-A-528 156, WO 96/35 664, WO 97/02 243, WO 97/01535, WO 97/36868 und WO 98/05638).

So erhält man Phenylmalonsäuren der Formel (XXXII)

$$\begin{array}{c} X \\ Y \longrightarrow \begin{array}{c} X \\ CO_2H \end{array} \\ X \longrightarrow \begin{array}{c} X \\ CO_2H \end{array} \end{array}$$
 (XXXII)

15

5

10

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man Phenylmalonsäureester der Formel (XXXIII)

$$Y = X CO_2R^8$$

$$CO_2R^8$$

$$CO_2R^8$$

$$CO_2R^8$$

in welcher

W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

zunächst in Gegenwart einer Base und einem Lösungsmittel verseift und anschließend vorsichtig ansäuert (EP-528 156, WO 96/35 664, WO 97/02 243).

5 Die Malonsäureester der Formel (XXXIII)

$$\begin{array}{c|c} X & CO_2R^8 \\ \hline \\ CO_2R^8 & (XXXIII) \end{array}$$

in welcher

15

20

W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

sind teilweise bekannt.

Sie lassen sich nach allgemein bekannten Methoden der Organischen Chemie darstellen (vgl. z.B. Tetrahedron Lett. 27, 2763 (1986), Organikum VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 587 ff., WO 96/35664, WO 97/02243, WO 97/01535, WO 97/36868, WO 98/05638 und WO 99/47525).

Die für das erfindungsgemäße Verfahren (D) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonylverbindungen der Formel (V)

$$\begin{array}{c}
O \\
CH_2-A
\end{array}$$
(V)

in welcher

25 A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- 89 -

oder deren Silylenolether der Formel (Va)

in welcher

5

A, D und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind käufliche, allgemeine bekannte oder nach bekannten Verfahren zugängliche Verbindungen.

10

Die Herstellung der zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) als Ausgangsstoffe benötigten Ketensäurechloride der Formel (VI) wurden bereits oben beschrieben. Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) benötigten Thioamide der Formel (VII)

15

in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat,

20

sind allgemein in der Organischen Chemie bekannte Verbindungen.

Die bei dem obigen Verfahren (F) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (VIII)

25

$$R^{8}O_{2}C$$
 A
 B
 CO
 X
 Y
 Z
 $(VIII)$

A, B, Q¹, Q², W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

5 sind neu.

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Man erhält die 5-Aryl-4-ketocarbonsäureester der Formel (VIII) beispielsweise, wenn man 5-Aryl-4-ketocarbonsäuren der Formel (XXXIV)

in welcher

15

W, X, Y, Z, A, B, Q1 und Q2 die oben angegebene Bedeutung haben,

verestert (vgl. z.B. Organikum, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 499) oder alkyliert (siehe Herstellungsbeispiel).

20

Die 5-Aryl-4-ketocarbonsäuren der Formel (XXXIV)

WO 01/74770 PCT/EP01/03215

- 91 -

$$Y = X$$
 Q^{1}
 Q^{2}
 Q^{2

in welcher

5

A, B, Q1, Q2, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu, lassen sich aber nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen (siehe Herstellungsbeispiel).

Man erhält die 5-Aryl-4-ketocarbonsäuren der Formel (XXXIV) beispielsweise, wenn man 2-Phenyl-3-oxo-adipinsäureester der Formel (XXXV)

$$\begin{array}{c|c}
X & CO_2R^{8'} \\
Q^1 & Q^2 \\
\hline
Q & A & B \\
\hline
CO_2R^8
\end{array} (XXXV)$$

in welcher

15 A, B, D¹, D², W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben und

 R^8 und R^8 ' für Alkyl (insbesondere C_1 - C_8 -Alkyl) stehen und bei Einsatz der Verbindung der Formel (XXXVII) R^8 für Wasserstoff steht

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base oder Säure decarboxyliert (vgl. z.B. Organikum, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 519 bis 521).

Die Verbindungen der Formel (XXXV)

A, B, Q¹, Q², W, X, Y, Z, R⁸, R^{8'} die oben angegebene Bedeutung haben und bei Einsatz der Verbindung der Formel (XXXVII) R⁸ für Wasserstoff steht sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXXV) beispielsweise,

wenn man Dicarbonsäurehalbesterchloride der Formel (XXXVI),

$$\begin{array}{ccc}
Q^{2} & A & B \\
Q^{1} & CO_{2}R^{8} & (XXXVI)
\end{array}$$

in welcher

15 A, B, Q¹, Q² und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

oder Carbonsäureanhydride der Formel (XXXVII)

20

$$\begin{array}{c}
A & O \\
B & O \\
Q^2 & Q^1 & O
\end{array}$$
(XXXVII)

A, B, Q1 und Q2 die oben angegebene Bedeutung haben,

5 mit einem Phenylessigsäureester der Formel (XXX)

$$Y = \bigvee_{W} OR^{g'}$$
 (XXX)

in welcher

10 W, X, Y, Z und R8' die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base acyliert (vgl. z.B. M.S. Chambers, E. J. Thomas, D.J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228, vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

15

Die Verbindungen der Formeln (XXXVI) und (XXXVII) sind teilweise bekannte Verbindungen der Organischen Chemie und/oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen.

Die bei dem obigen Verfahren (G) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (IX)

$$Q^3$$
 Q^4
 Q^5
 Q^6
 Q^6

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

5 sind neu.

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Man erhält die 6-Aryl-5-ketocarbonsäureester der Formel (IX) beispielsweise, wenn 10 man 6-Aryl-5-ketocarbonsäuren der Formel (XXXVIII)

in welcher

15 A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

verestert, (vgl. z.B. Organikum, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 499).

Die 6-Aryl-5-ketocarbonsäuren der Formel (XXXVIII)

20

in welcher

A, B, Q^3 , Q^4 , Q^5 , Q^6 , W, X, Y and Z die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen, beispielsweise wenn man

5 substituierte 2-Phenyl-3-oxo-heptandisäureester der Formel (XXXIX)

in welcher

10 A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben und

 R^8 und $R^{8'}$ für Alkyl (bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl), stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base oder Säure verseift und decarboxyliert (vgl. z.B. Organikum, 15. Auflage, Berlin, 1977, Seite 519 bis 521).

Die Verbindungen der Formel (XXXIX)

20

in welcher

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y, Z, R⁸ und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu und erhältlich,

5

wenn man Dicarbonsäureester der Formel (XLI),

$$Q^{5} \xrightarrow{Q^{4}} CO_{2}R^{8}$$

$$CO_{2}R^{8}$$
(XLI)

in welcher

10

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶ und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einem substituierten Phenylessigsäureester der Formel (XXX)

$$Y = \bigvee_{Z} \bigvee_{W} OR^{8'}$$
 (XXXX)

15

in welcher

W, X, Y, Z und R8' die oben angegebene Bedeutung haben,

20 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base kondensiert.

Die Verbindungen der Formel (XLI) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen.

- 97 -

Die Verbindungen der Formel (XXX) wurden bereits bei den Vorstufen für das Verfahren (B) beschrieben oder sind als Beispiele in den nachfolgenden Verfahren (P) und (Q) explizit beschrieben.

5 (P) So erhält man weiterhin Verbindungen der Formel (XXX),

$$Y \longrightarrow X$$
 $OR^{8'}$ (XXX)

in welcher

W, X, Y, Z und R8' die oben angegebene Bedeutung haben,

wenn man Acylphenylphenylessigsäureester der Formel (XLII)

$$V = V$$

$$V$$

15 in welcher

W, X, Y und R8' die oben angegebene Bedeutung haben und

Z' für Alkyl steht,

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels mit geeigneten Reaktionsmitteln (wie z.B. Zn/HCl, Wasserstoff/Katalysator, Hydrazin/Base) reduziert.

Die Verbindungen der Formel (XLII) sind neu.

Man erhält Verbindungen der Formel (XLII)

$$V = X C = O - R_{g_i}$$
(XLII)

in welcher

5

W, X, Y, Z' und R8' die oben angegebene Bedeutung haben,

wenn man Phenylessigsäureester der Formel (XXX-b)

10

in welcher

W, X, Y und R8' die oben angegebene Bedeutung haben und

15 Z für Wasserstoff steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels mit einem Carbonsäurechlorid oder Carbonsäureanhydrid in Gegenwart einer Säure oder einer Lewis-Säure (z.B. Aluminiumchlorid, Eisen(III)-bromid) nach Friedel-Crafts acyliert.

20

Die Verbindungen (XXX-b) sind bekannt oder nach den in der eingangs zitierten Literatur beschriebenen Verfahren herstellbar.

(Q) Weiterhin erhält man Phenylessigsäureester der Formel (XXX),

$$Y = \bigvee_{Q \in \mathcal{Q}} \mathsf{OR}^{8^{\mathsf{g}}}$$
 (XXX)

X für Alkyl,

5

W, Y und Z für Wasserstoff oder Alkyl und

R8' für Alkyl steht,

10 wenn man Phenylessigsäureester der Formel (XXX-c),

in welcher

15 X für Alkyl,

R8' für Alkyl und

W, Y und Z neben Wasserstoff und Alkyl auch für Chlor oder Brom stehen können,

20

in Gegenwart eines Lösungsmittels und in Gegenwart eines Reduktionsmittels (z.B. Wasserstoff in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators wie beispielsweise Palladium oder Platin) enthalogeniert.

Die Verbindungen der Formel (XXX-c) sind aus den eingangs zitierten Patentanmeldungen bekannt oder lassen sich nach den dort beschriebenen Verfahren herstellen.

Die bei dem obigen Verfahren (H) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formeln (I-1'a) bis (I-8'-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W', X', Y' und Z' die oben angegebene Bedeutung haben, sind teilweise bekannt (WO 96/35 664, WO 97/02 243, WO 97/01535, WO 97/36868, WO 98/05638) oder lassen sich gemäß den dort beschriebenen Verfahren herstellen.

10

20

25

Die Kupplungsreagenzien der Formel (X-a) und (X-b)

$$R^{22}$$
 Alk R^{22} Alk R^{21} Alk R^{21} Alk R^{21} Alk R^{21} Alk R^{22} Alk R^{21} Alk R^{21} Alk

15 in welcher

Alk, R²¹ und R²² die oben angegebene Bedeutung haben.

sind teilweise käuflich oder lassen sich nach allgemein bekannten Verfahren in einfacher Weise herstellen.

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (I), (J), (K), (L), (M), (N) und (O) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (XI), Carbonsäureanhydride der Formel (XII), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethioester der Formel (XIII), Chlormonothioameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (XIV), Sulfonsäurechloride der Formel (XV), Phosphorverbindungen der Formel (XVI) und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Amine der Formel (XVII) und (XVIII) und Isocyanate der Formel (XIX) und Carb-

amidsäurechloride der Formel (XX) sind allgemein bekannte Verbindungen der Organischen bzw. Anorganischen Chemie.

Die Verbindungen der Formeln (V), (VII), (XI) bis (XX), (XXI), (XXIV), (XXVI), (XXVII), (XXXII), (XXXII), (XXXVII) und (XLI) sind darüber hinaus aus den eingangs zitierten Patentanmeldungen bekannt und/oder lassen sich nach den dort angegebenen Methoden herstellen.

Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel

(II), in welcher A, B, D, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

20

25

30

15

5

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natrium-

15

20

25

hydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (II) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (B) ist dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (III), in welcher A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol eingesetzt werden.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. VorWO 01/74770

5

10

15

zugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (B) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (III) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.
- Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (IV) in welcher A, B, V, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Säure und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels intramolekular cyclisiert.
- 30 Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind

10

20

25

30

Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Ethylenchlorid, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

Gegebenenfalls kann auch die eingesetzte Säure als Verdünnungsmittel dienen.

Als Säure können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen anorganischen und organischen Säuren eingesetzt werden wie z.B. Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Alkyl-, Aryl- und Haloalkylsulfonsäuren, insbesondere halogenierte Alkylcarbonsäuren wie z.B. Trifluoressigsäure.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (IV) und die Säure z.B. in äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch gegebenenfalls auch möglich, die Säure als Lösungsmittel oder als Katalysator zu verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (D) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Carbonylverbindungen der Formel (V) oder deren Enolether der Formel (V-a) mit Ketensäurehalogeniden der Formel (VI) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

20

25

30

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (D) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid oder N-Methyl-pyrrolidon.

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante (D) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante (D) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 220°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (D) wird zweckmäßigerweise unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (D) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (V) und (VI), in welchen A, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht, und gegebenenfalls die Säureakzeptoren im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Thioamide der Formel (VII) mit Ketensäurehalogeniden der Formel (VI) in Gegenwart

15

20

eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante (E) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon.

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 220°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) wird zweckmäßigerweise unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (VII) und (VI), in welchen A, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht und gegebenenfalls die Säureakzeptoren im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

10

15

20

25

30

Das Verfahren (F) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (VIII), in welcher A, B, Q¹, Q², W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (F) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

Als Basen (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetall-alkoholate, wie Natriummethylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -75°C und 250°C, vorzugsweise zwischen -50°C und 150°C.

5

10

15

20

25

30

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (VIII) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (G) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (IX), in welcher A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Basen einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (G) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

Als Basen (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (G) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden.

Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können.

Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetall-alkoholate, wie Natrium-methylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

5

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (G) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

10

15

Das erfindungsgemäße Verfahren (G) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (G) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (IX) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

20

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) sind Palladium(0)-Komplexe als Katalysator geeignet. Bevorzugt wird beispielsweise Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium oder Bis-(triphenylphosphin)-palladium-dichlorid/Triphenylphosphin.

25

30

Als Säureakzeptoren zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) kommen anorganische oder organische Basen in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydroxide, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium-, Barium- oder Ammoniumhydroxid, Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Ammoniumacetat, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumcarbonat, Natriumhydrogen- oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalifluoride, wie beispielsweise Cäsiumfluorid, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-

20

25

benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

5 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) kommen Wasser, organische Lösungsmittel und beliebige Mischungen davon in Betracht. Beispielhaft seien genannt: aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Dicalin; halogenierte Kohlen-10 wasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlor-, Trichlorethan oder Tetrachlorethylen; Ether, wie Diethyl-, Diisopropyl-, Methyl-t-butyl-, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan. 1,2-Diethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether oder Anisol; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, 15 iso-, sek .- oder tert.-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonomethylether; Wasser.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (H) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und +140°C, bevorzugt zwischen 50°C und +100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) werden die Kupplungsreagenzien der Formel (X-a) oder (X-b) und Verbindungen der Formeln (I-1'-a) bis (I-8'-a) im molaren Verhältnis 1:1 bis 5:1, vorzugsweise 1:1 bis 2:1 eingesetzt. Vom Katalysator setzt man im allgemeinen 0,005 bis 0,5 Mol, vorzugsweise 0,01 Mol bis 0,1 Mol pro Mol der Verbindungen der Formeln (I-1'-a) bis (I-8'-a) ein. Die Base setzt man im allgemeinen in einem Überschuß ein.

Das Verfahren (I-α) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-7-a) jeweils mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (XI) gegebenen-

WO 01/74770 - 111 -

5

10

25

30

PCT/EP01/03215

falls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (I-α) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (I-α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (I-α) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I-α) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-7-a) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (XI) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist

WO 01/74770

5

10

20

25

30

jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (I-ß) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-7-a) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (I-ß) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuß eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (I-B) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (I-ß) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I-ß) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-7-a) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (XII) im allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Im allgemeinen geht man so vor, daß man Verdünnungsmittel und im Überschuß vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch

WO 01/74770

5

10

15

20

25

30

- 113 -

PCT/EP01/03215

Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

Das Verfahren (J) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-7-a) jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethiolestern der Formel (XIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (J) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetalloxide, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (J) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethiolestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (J) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und eines Säurebindemittels, so liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (J) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (J) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-7-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (XIII) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Das erfindungsgemäße Verfahren (K) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-7-a) jeweils mit Verbindungen der Formel (XIV) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (K) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-7-a) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (XIV) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

15

20

25

WO 01/74770 PCT/EP01/03215

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-7-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

5

15

20

25

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (L) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-7-a) jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (L) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-1-a bis I-7-a) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (XV) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

30 Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz 5

10

15

20

25

30

der Verbindungen (I-1-a) bis (I-7-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (M) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-7-a) jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (XVI) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (M) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formeln (I-1-e) bis (I-7-e) auf 1 Mol der Verbindungen (I-1-a) bis (I-7-a), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (XVI) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielhaft seien

Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der organischen Chemie. Die Reinigung der anfallenden Endprodukte geschieht vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

10

5

Das Verfahren (N) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-7-a) mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der Formel (XVII) oder Aminen der Formel (XVIII), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

15

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (N) vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (N) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

25

30

Das erfindungsgemäße Verfahren (O) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-7-a) jeweils mit (O-α) Verbindungen der Formel (XIX) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder (O-β) mit Verbindungen der Formel (XX) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Bei Herstellungsverfahren (O-α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-7-a) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XIX) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

5

15

20

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide.

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden. Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

Beim Herstellungsverfahren (O-ß) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-7-a) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XX) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 0 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-1-a) bis (I-7-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

WO 01/74770 PCT/EP01/03215

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

20 Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp..

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

25

10

15

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.

5 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp..

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp..

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella occidentalis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

25

30

20

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta

nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.

5

10

15

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp..

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp.,

WO 01/74770 PCT/EP01/03215

Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp..

- 122 -

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp..

Die erfindunsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide und Mikrobizide, beispielsweise als Fungizide, Antimykotika und Bakterizide verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

15

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

20

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

25

30

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe,

WO 01/74770

- 123 -

PCT/EP01/03215

wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

5

10

15

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

20

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

25

30

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

5

10

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

Fungizide

- Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,
 - Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat, Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon,
- 20 Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,
 - Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Di
- 25 azol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,
 - Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,
 - Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon,
- Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium,

PCT/EP01/03215

- 125 -

Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox,

Guazatin,

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,

Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und

10 Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin, Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,

20 Quinconazol, Quintozen (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolylfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol,

25 Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

Uniconazol,

Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

Dagger G,

30 OK-8705,

OK-8801,

- 126 -

- α-(1,1-Dimethylethyl)-β-(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- α-(2,4-Dichlorphenyl)-β-fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- α-(2,4-Dichlorphenyl)-β-methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- α-(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)-β-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-
- 5 triazol-1-ethanol,

WO 01/74770

- (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
- (E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
- {2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester
- 10 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,
 - 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
 - 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
 - 1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
 - 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
- 15 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
 - 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol.
 - 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
 - 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
 - 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,
- 20 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
 - 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
 - 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
 - 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
 - 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
- 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-ß-D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
 - 2-Aminobutan,
 - 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
 - 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
- 30 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
 - 2-Phenylphenol(OPP),

- 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
- 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
- 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
- 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
- 5 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
 - 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
 - 8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,
 - 8-Hydroxychinolinsulfat,
 - 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
- bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat, cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin
 - hydrochlorid, Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
- 15 Kaliumhydrogencarbonat,
 - Methantetrathiol-Natriumsalz,
 - Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
 - Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
 - Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
- 20 N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid.
 - N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
 - N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
 - N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
 - N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
- N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 - N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
 - N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,
 - N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
 - N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
- 30 N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,
 - O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,

O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate, S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat, spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on.

5 Bakterizide

15

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

10 Insektizide / Akarizide / Nematizide

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap,

Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron,

Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Cis-Resmethrin,

Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Cyanophos, Cycloprene,

Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon,

Dichlorvos, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,

Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopfthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenorogathrin, Fenovada Fen

Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate,

PCT/EP01/03215

- 129 -

Flufenoxuron, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,

Granuloseviren

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

5 Imidacloprid, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,

Kernpolyederviren

Lambda-cyhalothrin, Lufenuron

Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Methamizium anisopliae, Methamizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoxyfenozide,

10 Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Monocrotophos,

Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A,

Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine,
Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen,
Pyriproxyfen,

Quinalphos,

Ribavirin

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Sulfotep, Sulprofos,
Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron,
Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thetacypermethrin, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen
oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin,

Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

YI 5302

Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

30 (1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanyliden)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

- (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat
- 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl] tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin
- 2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol
- 5 2-(Acetlyoxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion
 - 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
 - 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
 - 3-Methylphenyl-propylcarbamat
 - 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol
- 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon
 - 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon
 - 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon
- 15 Bacillus thuringiensis strain EG-2348
 - Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid
 - Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-ylester
 - [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid
- Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd

 Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat
 N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin
 - N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid
- N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin
 - N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1, 2-hydrazin dicarbothio a mid
 - N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid
 - O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat
- Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

15

10

5

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

25

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie

Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp.,

Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

10

15

5

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp..

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta-sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

25

30

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Harnster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

5

10

15

20

25

PCT/EP01/03215

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

- 134 -

Käfer wie

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

15 Termiten wie

Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

20 Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

25

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße

Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft
zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

10

15

5

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

20

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

25

30

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

- 136 -

WO 01/74770

5

10

15

20

25

30

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α-Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische

organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

20

25

30

5

10

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel-(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällem vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels). Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

10

5

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch- chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

20

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

- Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid und Triflumuron,
- 30 sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolylfluanid,

WO 01/74770

- 139 -

PCT/EP01/03215

3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

15

10

5

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflußkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.

20

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-n-butylzinnlaurat, Tri-n-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid,
Triethylzinnchlorid, Tri-n-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid,
Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)wismutchlorid, Tri-n-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-

Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

5

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie

2-tert.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen,
Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen,
Quinoclamine und Terbutryn;

Fungizide wie

Benzo[b]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolylfluanid und Azole wie
Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

25

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyldistannoxan, 2,3,5,6-

Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid. WO 01/74770 PCT/EP01/03215

- 141 -

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

5

15

20

25

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, Chem. Ind. 1985, 37, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wäßrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wäßriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

Die Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. Buthus occitanus.

10

5

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Argas persicus, Argas reflexus, Bryobia ssp., Dermanyssus gallinae, Glyciphagus domesticus, Ornithodorus moubat, Rhipicephalus sanguineus, Trombicula alfreddugesi, Neutrombicula autumnalis, Dermatophagoides pteronissimus, Dermatophagoides forinae.

15

Aus der Ordnung der Araneae z.B. Aviculariidae, Araneidae.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. Pseudoscorpiones chelifer, Pseudoscorpiones cheiridium, Opiliones phalangium.

20

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp..

25 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus spp..

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalies, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta

australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. Acheta domesticus.

5

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Kalotermes spp., Reticulitermes spp.

10 Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. Lepinatus spp., Liposcelis spp.

Aus der Ordnung der Coleptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

15

20

30

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

10

15

20

30

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckchen und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium,

Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

5

25

30

<u>Dikotyle Kulturen der Gattungen:</u> Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus,
 Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus,
 Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa,
 Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium,
 Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria,
 Scirpus, Setaria, Sorghum.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung, z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen sowie zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

10

15

20

25

30

Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen starke herbizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und pilzlichen oder bakteriellen Pflanzenkrankheiten verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Sproß, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen,

10

15

20

25

30

Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen

10

15

20

25

30

PCT/EP01/03215

- 148 -

Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus Thuringiensis (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready®

(Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der Formel (I) behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Mischungen.

15

20

25

30

5

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie

WO 01/74770 PCT/EP01/03215

- 150 -

Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

20

25

5

10

15

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt,

30 Molybdän und Zink verwendet werden.

WO 01/74770

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

- 151 -

PCT/EP01/03215

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden und/oder mit Stoffen, welche die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessern ("Safenern") zur Unkrautbekämpfung verwendet werden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind. Es sind also auch Mischungen mit Unkrautbekämpfungsmitteln möglich, welche ein oder mehrere bekannte Herbizide und einen Safener enthalten.

10

15

20

25

30

5

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise

Acetochlor, Acifluorfen (-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim (-sodium), Ametryne, Amicarbazone, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, BAS-662H, Beflubutamid, Benazolin (-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron (-methyl), Bentazon, Benzfendizone, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop (-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac (-sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butafenacil (-allyl), Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone (-ethyl), Chlomethoxyfen, Chloridazon, Chlorimuron (-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinidon (-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop (-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron (-methyl), Cloransulam (-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop (-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, Desmedipham, Diallate, Dicamba, Dichlorprop (-P), Diclofop (-methyl), Diclosulam, Diethatyl (-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epropodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron (-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop (-P-ethyl), Fentrazamide, Flamprop (-isopropyl, -isopropyl-L, -methyl), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop (-P-butyl), Fluazolate, Flucarbazone

10

15

20

25

(-sodium), Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac (-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen (-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurpyrsulfuron (-methyl, -sodium), Flurenol (-butyl), Fluridone, Fluroxypyr (-butoxypropyl, -meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet (-methyl), Fluthiamide. Fomesafen, Foramsulfuron, Glufosinate (-ammonium), Glyphosate (-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop (-ethoxyethyl, -P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz (-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron (-methyl, -sodium), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, Mecoprop, Mefenacet, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-) Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron (-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pendralin, Pentoxazone, Phenmedipham, Picolinafen, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron (-methyl), Profluazol, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propoxycarbazone (-sodium), Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen (-ethyl), Pyrazogyl, Pyrazolate, Pyrazosulfuron (-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyridatol, Pyriftalid, Pyriminobac (-methyl), Pyrithiobac (-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop (-P-ethyl, -P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron (-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxydim, Terbuthylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron (-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron (-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin, Trifloxysulfuron, Triflusulfuron (-methyl), Tritosulfuron.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, 30 Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

10

15

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

<u>Herstellungsbeispiele</u>

Beispiel I-1-a-1

$$H_3C$$
 H_3C
 H_3C
 H_3C
 C_2H_5
 C_2H_5

Zu 6,5 g Kalium-tert.-butylat in 25 ml wasserfreiem Dimethylformamid (DMF) tropft man bei 60°C 7,4 g der Verbindung gemäß Beispiel II-1 gelöst in 1 ml wasserfreiem DMF und rührt unter dünnschichtchromatographischer Kontrolle weiter. Nach Beendigung der Reaktion gibt man 170 ml Eiswasser hinzu, säuert mit konz. Salzsäure bei 0°C bis 10°C auf pH 2 an, saugt ab und wäscht mit Eiswasser nach. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Methylenchlorid/Methanol 9:1 als Laufmittel chromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 3,90 g (\$\Delta\$ 58.00 % d. Theorie), Fp. 199°C

In Analogie zu Beispiel (I-1-a-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden folgende Verbindungen der Formel (I-a-1) erhalten

BspNr.	W	Х	Y	Z	A	В	Fp.°C	Isomer
I-1-a-2	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CH	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	154	ß
I-1-a-3	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHC	OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	225	ß
I-1-a-4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	СН3	CH ₃	200	-
I-1-a-5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CH	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	115	ß
I-1-a-6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHC	OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	222	В
I-1-a-7	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	H	-(CH ₂) ₂ -CHC	OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	>230	ß
I-1-a-8	СН3	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	>220	-

BspNr.	W	X	Y	Z	A	В	Fp.°C	Isomer
I-1-a-9	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CH	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	114	ß
I-1-a-10	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -CH	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	>220	В
I-1-a-11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	Н	-(CH ₂) ₂ -	O-(CH ₂) ₂ -	>220	-
I-1-a-12	CH ₃	C ₂ H ₅	Н	H	CH ₃	СН3	109	-
I-1-a-13	CH ₃	C ₂ H ₅	Н	Н	-(CH ₂) ₂ -CH	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	216	В
I-1-a-14	Н	CH ₃	H	i-C ₄ H ₉	CH ₃	СН3	160	-
I-1-a-15	H	CH ₃	H	C ₃ H ₇	-(CH ₂) ₂ -CHC	OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	197	В
I-1-a-16	H	CH ₃	Н	C ₃ H ₇	-(CH ₂) ₂ -CHO	C ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	193	ß
I-1-a-17	Н	CH ₃	Н	i-C ₄ H ₉	-(CH ₂) ₂ -CHC	OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	233	ß
I-1-a-18	H	CH ₃	Н	i-C ₄ H ₉	-(CH ₂) ₂ -CHO	C ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	184	ß
I-1-a-19	Н	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHC	OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	156	ß
I-1-a-20	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHO	C ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	168	ß
I-1-a-21	CH ₃	CH ₃	-C≡CH	Н	-(CH ₂) ₂ -CHC)CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	127	ß
I-1-a-22	Н	CH ₃	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CH	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	211	В
I-1-a-23	Н	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CH ₀	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	210	В
I-1-a-24	H	C ₂ H ₅	СН3	H	-(CH ₂) ₂ -0	O-(CH ₂) ₂ -	>220	-
I-1-a-25	Н	C ₂ H ₅	CH ₃	Н	CH ₃	CH ₃	192	-
I-1a-26	н	CH ₃	H	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHO	C ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	181	ß
I-1a-27	H	CH ₃	Н	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHC	OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	222	ß
I-1a-28	CH ₃	CH₃	CH=CH ₂	Н	-(CH ₂) ₂ -CHC	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	278	В
I-1a-29	CH ₃	CH₃	C ₂ H ₅	Н	-(CH ₂) ₂ -CHC	OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	268	ß
I-1a-30	CH ₃	CH ₃	C₂H₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHC	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	248	α

Beispiel I-1-b-1

5

2,5 g der Verbindung I-1-a-10 in 50 ml wasserfreiem Essigsäureethylester werden mit 1,7 ml Triethylamin unter Rückfluß erhitzt und 1,3 ml Isobuttersäurechlorid in

5 ml wasserfreiem Essigsäureethylester wird hinzugetropft und unter dünnschichtchromatographischer Kontrolle wird unter Rückfluß gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, mit 50 ml 0,5 N NaOH gewaschen, getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird anschließend aus Methyl-tert.-butylether (MTB-Ether)/n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 2 g (≙ 65 % der Theorie), Fp. 209°C

In Analogie zu Beispiel (I-1-b-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-1-b)

$$\mathbb{R}^{1}$$
 O X B A Y Z $(I-1-b)$

BspNr.	W	Х	Y	Z	A	В	RÎ	Fp.°C	Isomer
I-1-b-2	CH ₃	C ₂ H ₅	H	Н	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	145	-
I-1-b-3	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	-(CH ₂) ₂ -CH	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H ₅ C ₂ -O-CH ₂ -	135	В
I-1-b-4	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	H ₅ C ₂ -O-CH ₂ -	76	-
I-1-b-5	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CH	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇	201	В
I-1-b-6	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		i-C ₄ H ₉	215	В
I-1-b-7	H	C ₂ H ₅	СН3	Н	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	190	-

Beispiel I-1-c-1

$$H_3$$
C H_5 C₂
 H_5 C₂
 H_5 C₂
 CH_3

2,51 g der Verbindung der Formel I-1-a-10 und 1,2 ml Triethylamin werden vorgelegt. Bei 0 bis 10°C werden 0,8 ml Chlorameisensäureethylester in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan zugetropft und man rührt bei Raumtemperatur unter dünnschichtchromatographischer Kontrolle. Mit 0,5 N NaOH wird gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird aus Methyl-tert.-butylether/n-Hexan umkristallisiert.

10 Ausbeute: 1,1 g (≜30 % der Theorie), Fp. 178°C

In Analogie zu Beispiel (I-1-c-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-1-c)

$$R^2$$
 M O X B A HN Z $(I-1-c)$

Bsp Nr.	W	Х	Y	Z	A	В	М	R ²	Fp.	Isomer
I-1-c-2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	Н	-(CH ₂) ₂ .	-O-(CH ₂) ₂ -	0	C ₂ H ₅	194	В
I-1-c-3	CH ₃	C ₂ H ₅	Н	Н	CH ₃	CH ₃	0	C ₂ H ₅	119	
I-1-c-4	CH ₃	CH ₃	-C≡CH	H	-(CH ₂) ₂ -CH	OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	0	C ₂ H ₅	171	ß
I-1-c-5	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CH	ICH ₃ -(CH ₂) ₂ -	0	i-C ₄ H ₉	155	ß
I-1-c-6	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -	·O-(CH ₂) ₂ -	0	C ₂ H ₅	215	-
I-1-c-7	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂		0	C ₂ H ₅	137	В
I-1-c-8	Н	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CH	OC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂	0	C ₂ H ₅	168	В

Beispiel II-1

7,5 g 2,4-Diethyl-6-methyl-phenylessigsäure und 9,2 ml Thionylchlorid werden bei 80°C gerührt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das überschüssige Thionylchlorid wird abdestilliert und der Rückstand in 30 ml trockenem THF aufgenommen. Diese Lösung wird bei 0 bis 10°C zu 12,3 g 2-Amino-2-methylpropansäuremethylester in 320 ml trockenem THF, das mit 24,6 ml Triethylamin versetzt ist, getropft und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Diese Lösung wird dann einrotiert, in Methylenchlorid und 1 N HCl aufgenommen, extrahiert, getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 8,07 g (≙66 % der Theorie), Fp. 120 bis 122°C

Beispiel II-11

15

20

5

10

Zu 16,9 g konz. Schwefelsäure gibt man 10,3 g der Verbindung gemäß Beispiel XXVII-1 als Suspension in 110 ml Methylenchlorid bei einer Innentemperatur von 30 bis 40°C und rührt 2 h. 23 ml trockenes Methanol werden zugetropft und man rührt bei 40 bis 70°C 6 h. Die Lösung wird auf 0,18 kg Eis gegeben, mit Methylenchlorid extrahiert und mit einer NaHCO₃-Lösung gewaschen. Man trocknet, rotiert ein und kristallisiert den Rückstand aus MTB-Ether/n-Hexan um.

Ausbeute: 8,7 g (76 % der Theorie), Fp. 137°C

In Analogie zu Beispiel (II-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden folgende Verbindungen der Formel (II) erhalten

$$\mathbb{R}^8$$
 \mathbb{A}
 \mathbb{A}

Bsp Nr.	w	X	Y	Z	A	В	R ⁸	Fp.°C	Isomer
II-2	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CH	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	СН3	169	ß
Ц-3	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHC	OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	СН3	94	В
П-4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	109	-
II-5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н	-(CH ₂) ₂ -CH	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	СН3	141	В
П-6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHC	OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	165	В
II-7	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	H	-(CH ₂) ₂ -CHC	OCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	112	ß
II-8	СН3	C ₂ H ₅	CH ₃	Н	CH ₃	CH ₃	СН3	126	-
II-9	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CH	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	101	ß
II-10	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	СН3	108	В
II-11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	-(CH ₂) ₂ -(O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	137	-
П-12	CH ₃	C ₂ H ₅	Н	H	CH ₃	CH ₃	СН3	102	-
II-13	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	СН3	169	ß
II-14	H	СН3	H	i-C ₄ H ₉	СН3	СН3	СН3	93	-
II-15	H	CH ₃	Н	C ₃ H ₇	-(CH ₂) ₂ -CHO	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	112	В
II-16	H	CH ₃	Н	C ₃ H ₇	-(CH ₂) ₂ -CHO	C ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	71	В
II-17	H	CH ₃	Н	i-C ₄ H ₉	-(CH ₂) ₂ -CHO	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	СН3	69	В
II-18	H	CH ₃	Н	i-C ₄ H ₉	-(CH ₂) ₂ -CHO	C ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	61	В
П-19	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHO	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	151	ß
П-20	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHO	C ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	123	В
II-21	CH ₃	CH ₃	-С≡СН	Н	-(CH ₂) ₂ -CHO	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	141	B
П-22	H	CH ₃	C ₂ H ₅	Н	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	98	B
II-23	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	149	В
П-24	Н	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -C)-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	164	-
II-25	H	С ₂ Н ₅	CH ₃	Н	CH ₃	CH ₃	CH ₃	141	-

Bsp Nr.	W	Х	Y	Z	A	В	R ⁸	Fp.°C	Isomer
II-26	Н	CH ₃	Н	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -СНО	C ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	103	ß
П-27	Н	CH ₃	Н	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHC	OCH ₃ -(CH ₂) ₂	CH ₃	Öl	ß
II-28	CH ₃	CH ₃	CH=CH ₂	H	-(CH ₂) ₂ -CHC)CH ₃ -(CH ₂) ₂	CH ₃	234	ß
II-29	CH ₃	CH ₃	C₂H₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHC	OCH ₃ -(CH ₂) ₂	CH ₃	140	ß

Beispiel XXVII-1

$$\begin{array}{c|c} & H_5C_2 \\ \hline \\ CN & H_5C_2 \end{array}$$

7,68 g 2,4-Diethyl-6-methyl-phenylessigsäure und 9,1 ml Thionylchlorid werden bei 80°C gerührt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das überschüssige Thionylchlorid wird abdestilliert und der Rückstand in 40 ml trockenem Toluol aufgenommen. Diese Lösung wird bei 0 bis 10°C zu 9 g 4-Amino-4-cyano-tetrahydropyran in 80 ml trockenem THF, das mit 6,2 ml Triethylamin versetzt ist, getropft und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird dann einrotiert, in 1 N HCl in Methylenchlorid aufgenommen, getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 10,3 g (△ 85 % der Theorie), Fp. 155°C

15

In Analogie zu Beispiel XXVII-1 erhält man Beispiel XXVII-2 vom Fp. 142°C.

Beispiel I-2-a-1

Zu 8,4 g Kalium-tert.-butylat in 50 ml wasserfreiem DMF tropft man bei 0 bis 10°C 16,6 g der Verbindung gemäß Beispiel III-1 gelöst in 50 ml wasserfreiem DMF und rührt 8 h bei Raumtemperatur. Nach Beendigung der Reaktion tropft man unter Eiskühlung 1000 ml 1 N HCl zu und rührt 30 min. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

10 Ausbeute: 11,5 g (≜ 80 % der Theorie), Fp. 135°C

In Analogie zu Beispiel (I-2-a-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-2-a)

15

BspNr.	W	X	Y	Z	A	В	Fp.°C
I-2-a-2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н	H	-(CH ₂) ₂ -CHO	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	Ö1
I-2-a-3	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	Н	-(CH ₂) ₅ -		223-225
I-2-a-4	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHO	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	175-178
I-2-a-5	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHO	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	Öl

Beispiele I-2-b-1

Zu 2,86 g der Verbindung gemäß Beispiel I-2-a-1 gelöst in 40 ml trockenem Methylenchlorid (CH₂Cl₂) gibt man 2,08 ml Triethylamin. Bei 0 - 10°C gibt man 1,5 g Pivaloylchlorid in 10 ml CH₂Cl₂ und rührt 20 h bei Raumtemperatur.

Die Reaktionslösung wird zunächst mit 10 %iger Citronensäure und dann mit 1 N NaOH gewaschen, getrocknet und einrotiert und der Rückstand mit Petrolether verrührt.

10

5

Ausbeute: 2,2 g (= 60 % d.Th.), Fp. 110-112°C.

Beispiel I-2-b-2

$$H_3C$$
 CH_3
 $CH=CH_2$
 CH_3
 $CH=CH_3$

- 15 1,2 g (2,76 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel I-2-b-2 aus WO 97/02243 werden in 20 ml Toluol vorgelegt, 3,5 g (11 mmol) Tributyl-vinylzinn, 133 mg (0,11 mmol) Pd(PPh₃)₄ und 2 Kristalle 2,6-Di-t-butyl-4-methylkresol zugesetzt, die Mischung über Nacht am Rückfluß gekocht und anschließend einrotiert.
- Zur Aufreinigung wird das Rohgemisch über Kieselgel chromatographiert, wobei zuerst mit Cyclohexan überschüssige Zinnverbindungen eluiert werden und anschließend durch Wechsel des Laufmittels auf Cyclohexan/Essigester (2:1) das

Produkt eluiert wird. Eine weitere Aufreinigung wurde durch Verreiben des Rohproduktes mit Petrolether erreicht.

Ausbeute: 0,46 g (44 % d.Th.) farblose Kristalle vom Fp. 152 - 155°C.

5

In Analogie zu den Beispielen (I-2-b-1) und (I-2-b-2) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-2-b)

BspNr.	W	Х	Y	Z	A B	R ¹	Fp.°C
I-2-b-3	Н	C ₂ H ₅	СН3	Н	-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉ -CH ₂	162-164
I-2-b-4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉	Öl
I-2-b-5	СН3	CH ₃	CH=CH ₂	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉	158-160
I-2-b-6	CH ₃	CH ₃	СН=СН2	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉	143-145
I-2-b-7	CH ₃	CH ₃	CH=CH ₂	Н	-H ₂ C CH ₂ -	t-C ₄ H ₉	155-157
I-2-b-8	CH ₃	СН=СН ₂	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉	145
I-2-b-9	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉	96-98
I-2-b-10	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉	90-93
I-2-b-11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H ₅ C ₂ -CHCH ₃ -	Öl
I-2-b-12	H	CH ₃	CH=CH ₂	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	s-C ₄ H ₉	Öl
I-2-b-13	H	CH=CH₂	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇	Öl

Beispiel III-1

8,9 g 2-Ethyl-4-methyl-phenylessigsäure in 50 ml trockenem Toluol und 7,3 ml Thionylchlorid werden bei 80°C gerührt bis die Gasentwicklung beendet ist. Das überschüssige Thionylchlorid wird abdestilliert und der Rückstand in 30 ml trockenem Toluol aufgenommen. Diese Lösung wird bei 0-10°C zu 8,6 g 1-Hydroxycyclohexancarbonsäureethylester in 50 ml trockenem Toluol getropft und 8 h unter Rückfluß gerührt. Die Lösung wird dann einrotiert.

Ausbeute: 16,6 g (99 % der Theorie)

10

5

Der Rückstand wird ohne weitere Reinigung in die Kondensation zum Beispiel I-2-a-1 eingesetzt.

Beispiel I-4-a-1

15

2,4 g 2-Ethyl-4,6-dimethyl-2-phenylchlorcarbonylketen werden in 30 ml abs. Xylol vorgelegt und 1,5 g 4-Fluorpropiophenon in 20 ml abs. Xylol zugetropft. Man erhitzt 8 Stunden unter Rückfluss. Man wäscht die Xylollösung mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft im Vakuum ein. Die chromatographische Reinigung erfolgt an Kieselgel mit Toluol/Ethanol 20:1 als Elutionsmittel.

20

Beispiel I-6-a-1

5,3 g der Verbindung gemäß Beispiel VIII-1 werden in 50 ml trockenem DMF vorgelegt, mit 2,95 g Kalium-tert.-Butylat versetzt und 1 h auf 60°C erwärmt.

Die Reaktionslösung wird mit 100 ml 1 N HCl versetzt, mit CH₂Cl₂ extrahiert, die organische Phase wird getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Cyclohexan: Essigsäureethylester, 5:1) gereinigt.

Ausbeute: 2,35 g (49 % d.Th.), Fp. 148°C.

10

5

Beispiel I-6-b-1

1 g der Verbindung gemäß Beispiel I-6-a-1 werden in 20 ml trockenem Methylenchlorid vorgelegt, mit 0,77 ml Triethylamin versetzt. 0,68 ml Pivaloylchlorid werden in 1 ml Methylenchlorid gelöst und unter Eiskühlung zugetropft und 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

Die Reaktionslösung wird zweimal mit 10 % Citronensäurelösung extrahiert und die organische Phase zweimal mit 1 N NaOH gewaschen, getrocknet und eingeengt.

20

15

Ausbeute:1,2 g (92 % d.Th.) Öl.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : δ = 1,1 (s, 9H, -C(CH₃),

2,31 (s, 3H, Ar-CH₃); 2,45 (q, 2H, Ar-C<u>H</u>₂-CH₃) ppm

Beispiel VIII-1

22,8 g Rohprodukt aus Beispiel XXXIV-1 werden in 200 ml trockenem Aceton vorgelegt mit 10,9 g Kaliumcarbonat versetzt und 33,6 g (14,75 ml) Methyliodid zugetropft. Man rührt 16 h unter Rückfluss.

Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Methylenchlorid/Petrolether: 8:1).

10 Ausbeute: 3,5 g (30 % d.Th.), Öl

Das Produkt wird direkt in die Cyclisierung zu Beispiel I-6-a-1 eingesetzt.

Beispiel XXXIV-1

15

11,2 g Cyclohexandicarbonsäure-monomethylester werden mit 5,3 ml Thionylchlorid und einem Tropfen DMF in 50 ml trockenem Toluol auf 100°C erwärmt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das Lösungsmittel wird eingeengt.

Zu einer Lösung von 50 ml LDA-Lösung in 100 ml trockenem THF wird eine Lösung von 17,3 g 2-Ethyl-4-methyl-phenylessigsäure-methylester in 20 ml trockenem THF bei -15°C zugetropft und 30 min bei dieser Temperatur nachgerührt.

Dann wird bei -15°C eine Lösung des oben beschriebenen frisch hergestellten Säurechlorides in 15 ml trockenem THF zugetropft.

Der Ansatz wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann werden 150 ml Wasser und 40 g Ammoniumchlorid zugegeben. Das Zwischenprodukt wird mit Ether extrahiert, die Lösung eingeengt. Der Rückstand wird mit 100 g KOH und 330 ml Wasser zwei Tage unter Rückfluss gekocht.

Ausbeute: 23,70 g (91 % d.Th.), Öl

10

15

5

Beispiel XXV-1

Zu 26 g der Verbindung gemäß Beispiel XXX-1 in 120 ml THF wird bei Raumtemperatur 4,7 g Lithiumhydroxid in 120 ml Wasser gelöst zugetropft und 8 h bei Raumtemperatur gerührt.

Die Reaktionslösung wird einrotiert mit Wasser versetzt und mit Methyl-tert.-butylether extrahiert.

Die wässrige Phase wird mit konzentrierter Salzsäure auf pH 2 gebracht und der Niederschlag abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 14 g (59 % d.Th.), Fp.: 156,3°C

Beispiel XXX-1

Zu einer Lösung von 7,32 g der Verbindung 2,6-Diemthyl-4-brom-phenylessigsäuremethylester (gemäß Beispiel XXVI-1 aus WO 97/02243) in 70 ml Triethylamin werden unter Rühren und Argonatmosphäre bei Raumtemperatur 0,27 g Kupfer(I)-iodid, 0,745 g Triphenylphosphin, 1 g Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid zugegeben und anschließend 19,7 ml Trimethylsilyl-acetylen zugetropft.

Der Umsatz wird mittels Gaschromtographie verfolgt.

10

5

Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester, 20:1 als Elutionsmittel.

Ausbeute: 6 g (73 % d.Th.)

15

Beispiel XXII-1

39 g der Verbindung gemäß Beispiel XXV-2 werden in 300 ml Thionylchlorid bei 50°C gerührt bis die Gasentwicklung beendet ist.

Das überschüssige Thionylchlorid wird abdestilliert, der Rückstand in 30 ml trockenem Toluol aufgenommen und abdestilliert.

5 Ausbeute: 37 g (87 % d.Th.), Kp.: 90-92°C (0,05 mbar)

Beispiel XXV-2

Zu 50 g der Verbindung gemäß Beispiel XXX-2 gibt man 60 ml Ethanol, 30 ml
Wasser, 25 g Kaliumhydroxid und erhitzt 5 Stunden unter Rückfluss.

Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und der pH-Wert mit konz. Salzsäure sauergestellt. Der Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

15 Ausbeute: 41 g (93 % d.Th.)

20

Beispiel XXX-2 (Verfahren (P))

60 g der Verbindung gemäß Bsp. XLII-1 werden in 600 ml Ethanol gelöst, mit 50 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und 5 g 10 % Pd/C zugegeben.

Bei 120°C und 150 bar wird Wasserstoff auf das Reaktionsgemisch gedrückt.

Nach beendeter Reaktion wird filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in 300 ml Methylenchlorid gelöst und mit 300 ml Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt.

Ausbeute: 51 g (91 % d.Th.)

Beispiel XLII-1 (Verfahren (P))

10

5

200 g ml Schwefelkohlenstoff und 86,7 g Aluminiumchlorid werden vorgelegt. Bei 0°C tropft man 50 g 2-Methylphenylessigsäure-methylester und 28,2 g Propionsäure-chlorid zu. Die Lösung wird vier Stunden unter Rückfluss gerührt.

Die Lösung gibt man anschließend auf 1 kg Eiswasser und extrahiert mit 500 ml Methylenchlorid.

Die organische Phase wird mit 10 %iger Salzsäure und anschließend mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und eingeengt.

20

Ausbeute: 60 g (91 % d.Th.)

Beispiel XXV-3

Zu 30 g der Verbindung gemäß Beispiel XXX-3 in 32 ml Methanol und 16 ml Wasser gibt man 12,2 g Kaliumhydroxid und rührt 5 h unter Rückfluss.

5

Die Lösung wird eingeengt und der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Essigsäureethylester gewaschen und die wässrige Phase mit konz. HCl auf pH 1 eingestellt. Der Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

10

Ausbeute: 25 g (99 % d.Th.), Fp. 55-56°C

Beispiel XXX-3 (Verfahren Q)

20,8 g der Verbindung 2,6-Diethyl-4-brom-phenylessigsäuremethylester (gemäß Beispiel XXVI-6 aus WO 97/02243) werden in 100 ml Methanol gelöst. Man gibt 7,2 g Natriumacetat und 2 g Palladiumhydroxid hinzu. Anschließend wird mit Wasserstoff unter Druck hydriert.

20

15

Nach beendeter Reaktion wird die Lösung filtriert und eingeengt. Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt.

Ausbeute: 12 g (77 % d.Th.)

WO 01/74770 PCT/EP01/03215

- 172 -

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

Myzus-Test

5

20

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstelung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 10 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea), die stark von der Pfirsichblattlaus (Myzus persicae)
befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten
Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen die Verbindungen der Herstellungsbeispiele I-2-a-4, I-2-b-5, I-2-b-6, I-1-a-6, I-1-c-4, I-4-a-1 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 1000 ppm eine Abtötung von 100 % nach 6 Tagen.

WO 01/74770

PCT/EP01/03215

- 173 -

Beispiel B

Nephotettix-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Reiskeimlinge (Oryza sativa) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Grünen Reiszikade (Nephotettix cincticeps) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

15

10

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Zikaden abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Zirkaden abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen die Verbindungen der Herstellungsbeispiele I-2-b-9, I-2-a-4, I-1-a-9, I-1-a-8, I-1-a-2, I-1-a-1, I-1-a-3, I-4-a-1, bei einer beispielhaften Wirkstoff-konzentration von 1000 ppm eine Abtötung von 100 % nach 6 Tagen.

/O 01/74770 - 174 -

WO 01/74770 PCT/EP01/03215

Beispiel C

10

15

Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerettichkäfers (Phaedon cochleariae) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen die Verbindungen der Herstellungsbeispiele I-2-a-3, I-2-b-8, I-2-b-6, I-1-a-2, I-1-a-3, I-1-a-21, I-4-a-1 bei einer beispielhaften Wirkstoff-konzentration von 1000 ppm eine Abtötung von 100 % nach 7 Tagen.

WO 01/74770

- 175 -

PCT/EP01/03215

Beispiel D

Plutella-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (Plutella xylostella) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

15

10

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet werden.

Bei diesem Test zeigen die Verbindungen der Herstellungsbeispiele I-1-a-8, I-4-a-1 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 1000 ppm eine Abtötung von 100 % nach 7 Tagen.

WO 01/74770 PCT/EP01/03215

- 176 -

Beispiel E

Spodoptera frugiperda-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (Spodoptera frugiperda) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

15

10

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen die Verbindungen der Herstellungsbeispiele I-2-a-3 bei einer 20 beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 1000 ppm eine Abtötung von 100 % nach 7 Tagen.

WO 01/74770

PCT/EP01/03215

- 177 -

Beispiel F

Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator:

10

15

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Bohnenpflanzen (Phaseolus vulgaris), die stark von allen Stadien der gemeinen Spinnmilbe (Tetranychus urticae) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen die Verbindungen der Herstellungsbeispiele I-2-a-4, I-2-b-10, I-2-b-11, I-2-b-8, I-2-b-2, I-1-a-3, I-1-a-21, I-1-c-4, I-4-a-1 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 1000 ppm eine Abtötung von 100 % nach 7 Tagen.

WO 01/74770

- 178 -

Beispiel G

Bemisia-Test

Lösungsmittel:

7,5 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator:

2,5 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

Baumwollpflanzen (Gossypium hirsutum), die von Eiern, Larven und Puparien der Weißen Fliege Bemisia tabaci befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

15

10

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Tiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Tiere abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen die Verbindungen der Herstellungsbeispiele I-2-b-9, I-2-a-4,
I-2-b-10 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 1000 ppm eine Abtötung von 100 % nach 10 Tagen.

WO 01/74770 PCT/EP01/03215

- 179 -

Beispiel H

Post-emergence-Test

Lösungsmittel:

5 Gewichtsteile Aceton

5 Emulgator:

10

15

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 bis 15 cm haben so, dass die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentrationen der Spritzbrühe wird so gewählt, dass in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmenge ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

20 Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

WO 01/74770 PCT/EP01/03215

- 180 -

Beispiel I

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel:

5 Gewichtsteile Aceton

5 Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkyarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Bodne ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden mit der Wirkstoffzubereitung bespritzt so, dass die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, dass in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrollen.

20

10

15

Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

Post-emergence	g ai/ha	Weizen	Baumwolle	le Alopecurus	curus	Avena fatua	Lolium		Sorghum
Bsp. I-2-a-4	09	0	0	95		80	95		80
Post-emergence	g ai/ha	g ai/ha Zuckerrüben	Alopecurus	Avena fatua	Digitaria	Lolium	Setaria	Ipomoea	Polygonum
Bsp. I-1-a-21	125	0	100	06	100	95	66	70	•
Bsp. I-1-c-4	09	10	90	06	95	•	100	•	70
Post-emergence	g ai/ha	Soja		Digitaria	Lolium	Setaria	Sorghum	Galium	E
Bsp. I-1-a-5	125	10		90		100	95	80	
Bsp. I-1-a-3	125	1		80	70	06	ı	80	
Post-emergence	g ai/ha	Zuckerrüben	1 Raps	Digitaria	Lolium	Setaria	Sorghum	Galium	
Bsp. I-1-a-2	125	0	0	80	70	95	80	80	ì
Post-emergence	g ai/ha	Zuckerrüben	n Baumwolle		Alopecurus A	Avena fatua	Digitaria	Setaria	
Bsp. I-1-a-9	15	10	0	1	100	95	95	100	-
Post-emergence	o ai/ha	Zuckermihen	n Remarkolle		,				-
t cor canci gener	g all lia	Zuckeniuoe			Ulgitaria	Echinochioa	Setaria Setaria		Sorghum
Bsp. I-1-a-8	09	10	0		95	100	100		95

Post-emergence	g ai/ha	Digitaria	aria	Lolium		Setaria	Sorghum			
Bsp. I-1-a-6	125	95		80		95	100	1		
Post-emergence	g ai/ha	Weizen	Soja		Baumwolle	Digitaria	Lolium	Setaria	. <u>e</u> 3	
Bsp. I-2-b-12	125	•	0		0	95	06	95		
Bsp. I-2-b-13	125	10	0		0	80	70	95		
Post-emergence	g ai/ha	Weizen	Zuck	Zuckerrüben B	Baumwolle	Digitaria	Echinochloa	a Setaria	Sorghum	c
Bsp. I-4-a-1	125	20		0	0	100	06	95	06	
Post-emergence	g ai/ha	Weizen	F	Lolium	Cassia	Solanum	um	Viola		
Bsp. I-2-b-10	125	10		80	95	80		06		
Pre-emergence	g ai/ha	Weizen	Mais	Zuckerrüben	en Soja	Alopecurus	Avena fatua	ua Bromus	Lolium	Setaria
Bsp. I-2-a-4	125	-	5	0	0	100	80	70	100	100
Bsp. I-1-a-8	09	0	10	0	0	100	06	100	100	100
Pre-emergence	g ai/ha	Alopecurus		Avena fatua	Digitaria		Echinochloa	Lolium	Setaria	
Bsp. I-1-a-3	125	100		95	100		100	100	100	1

Pre-emergence	g ai/ha	Alopecurus	Avena fatua	a Echinochloa	chloa				
Bsp. I-1-a-6	09	06	08	06					
Pre-emergence	g ai/ha	Zuckerrüben	Soja	Alopecurus	Digitaria	Lolium		Setaria \	Veronica
Bsp. I-4-a-1	125	0	0	100	100	100		100	95
Bsp. I-1-a-21	125	0	0	100	100	100	1	100	100
Bsp. I-1-a-9	125	0	0	100	100	100	1	100	06
Pre-emergence	g ai/ha	Weizen	Soja	Alopecurus	Echinochloa Lolium	Lolium	Setaria	Chenopodium	dium
Bsp. I-1-a-5	09	0	0	100	100	100	100	70	
Pre-emergence	g ai/ha	Soja Alope	Alopecurus Bı	Bromus	Cyperus	Digitaria	Lolium	Setaria	Abutilo
Bsp. I-1-c-4	125	20 9	95	100	100	100	100	100	70

Beispiel J

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten - Behandlung transgener Pflanzen

5 Testinsekt: Diabrotica balteata - Larven im Boden

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und läßt diese bei 20°C stehen.

20

25

Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Comp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20 % Wirkung).

- 185 -

Beispiel K

10

Heliothis virescens - Test - Behandlung transgener Pflanzen

5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Sojatriebe (Glycine max) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe Heliothis virescens besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung der Insekten bestimmt.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)

$$CKE \xrightarrow{X} Y$$
 (I)

5 in welcher

W für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl steht,

X für Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl steht,

10

Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, Alkenyl oder Alkinyl steht,

Z für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl steht,

15

mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste W, X, Y oder Z für eine Kette mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen steht,

CKE für eine der Gruppen

A B S (3),

worin

5

A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls mindestens ein Ringatom durch ein Heteroatom ersetzt ist, oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,

15

10

B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, oder

20

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

D für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls

10

15

20

25

30

eines	oder	mehrere	Ringglieder	durch	Heteroatome	ersetzt
sind,	Arylal	kyl, Aryl,	Hetarylalkyl	oder H	etaryl steht od	er

A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen, bzw.

A und Q¹ gemeinsam für gegebenenfalls durch Hydroxy, jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Cycloalkyl, Benzyloxy oder Aryl substituiertes Alkandiyl oder Alkendiyl stehen oder

- Q1 für Wasserstoff oder Alkyl steht,
- ${\rm Q^2,\ Q^4,\ Q^5}$ und ${\rm Q^6}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,
- Q³ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl (worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist) oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, oder
- Q³ und Q⁴ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls ein Heteroatom enthaltenden unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,
- G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

steht,

worin

5

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, das durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,

20

R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

25

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl,

Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio und für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

5

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Cyclus stehen.

10

- 15 2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass man zum Erhalt von
 - (A) 3-Phenylpyrrolidin-2,4-dione bzw. deren Enole der Formel (I-1-a)

20

in welcher

A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

N-Acylaminosäureester der Formel (II)

$$A \xrightarrow{CO_2R^8} B$$

$$D \xrightarrow{N} X$$

$$O$$

$$W \xrightarrow{Z} Y$$
(II)

A, B, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

und

R⁸ für Alkyl steht,

10

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(B) 3-Phenyl-4-hydroxy-Δ³-dihydrofuranon-Derivate der Formel (I-2-a)

15

in welcher

A, B, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20

Carbonsäureester der Formel (III)

$$\begin{array}{c} A \\ CO_2R^8 \\ \\ O \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array}$$

A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(C) 3-Phenyl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrothiophenon-Derivate der Formel (I-3-a)

in welcher

15

A, B, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

B-Ketocarbonsäureester der Formel (IV)

10

20

in welcher

A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

V für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert,

(D) 3-Phenylpyron-Derivate der Formel (I-4-a)

$$D \xrightarrow{O} X \\ A \qquad OH \qquad W \qquad Z$$
 (I-4-a)

in welcher

A, D, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Carbonylverbindungen der Formel (V)

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5 oder deren Silylenolether der Formel (Va)

in welcher

A, D und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Ketensäurehalogeniden der Formel (VI)

in welcher

15

10

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt,

(E) Phenyl-1,3-thiazin-Derivate der Formel (I-5-a)

A, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

5

Thioamide der Formel (VII)

in welcher

10

A die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Ketensäurehalogeniden der Formel (VI)

15

in welcher

Hal, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt,

(F) Verbindungen der Formel (I-6-a)

A, B,Q1, Q2, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

5

Ketocarbonsäureester der Formel (VIII)

$$R^8O_2C$$
 A
 B
 O
 X
 Y
 $(VIIII)$

in welcher

10

A, B, Q^1 , Q^2 , W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, und

R⁸ für Alkyl steht,

15

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular cyclisiert,

(G) Verbindungen der Formel (I-7-a)

A, B, Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

6-Aryl-5-keto-hexansäureester der Formel (IX)

in welcher

5

20

A, B, Q^3 , Q^4 , Q^5 , Q^6 , W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben

15 und

R⁸ für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert;

(H) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1(a-g)) bis (I-7(a-g)), in welchen A, B, D, G, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

wobei ein, maximal zwei Reste W, X, Y oder Z für R^{22} -C \equiv C- oder R^{22} stehen, R^{22} steht für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, C

Verbindungen der Formel (I-1'(a-g)) bis (I-7'(a-g)),

GO

(I-5'): (I-6'):

$$\begin{array}{c}
A \\
N \\
N \\
O \\
W'
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
Q^1 \\
Q^2 \\
O \\
W'
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
Q^1 \\
Q^2 \\
O \\
W'
\end{array}$$

(I-7'):

in welchen

5

A, B, D, G, Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 , Q^5 , Q^6 , W^1 , X^1 , Y^1 und Z^1 die oben angegebene Bedeutung haben und wobei der Hochstrich ' bedeutet, dass ein, maximal zwei Reste W, X, Y und Z bei diesem Verfahren für Chlor, Brom, Jod stehen, mit der Maßgabe, dass die anderen Reste W, X, Y oder Z nicht für Alkenyl oder Alkinyl stehen

10

mit Silylacetylenen der Formel (X-a) oder Vinylstananen der Formel (X-b)

15

in welchen Alk für C₁-C₄-Alkyl und

 \mathbb{R}^{21} für C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht,

20

 R^{22} für Wasserstoff oder C1-C4-Alkyl steht,

in Gegenwart eines Lösungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base und eines Katalysators umsetzt,

- (I) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-b) bis (I-7-b), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R¹, W, X, Y und Z die oben angebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-7-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
- 10 (α) mit Säurehalogeniden der Formel (XI)

$$Hal \bigvee_{O} \mathbb{R}^{1} \tag{XI}$$

in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht

oder

20

30

15

(β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XII)

 R^1 -CO-O-CO- R^1 (XII)

25 in welcher

R1 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt:

(J) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-7-c), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R², M, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-7-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (XIII)

$$R^2$$
-M-CO-Cl (XIII)

in welcher

R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

(K) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-7-c), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R², M, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-7-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XIV)

$$CI \longrightarrow M-R^2$$
 (XIV)

10

5

15

20

25

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

und

(L) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-d) bis (I-7-d), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R³, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-7-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XV)

$$R^3$$
-SO₂-Cl (XV)

in welcher

20

15

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

25

30

(M) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-e) bis (I-7-e), in welchen A, B, D, L, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R⁴, R⁵, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-7-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (XVI)

$$Hal - P$$

$$L R5$$
(XVI)

in welcher

5

L, R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

10

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

15

(N) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-f) bis (I-7-f), in welchen A, B, D, E, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-7-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

20

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XVII) oder (XVIII)

$$Me(OR^{10})_t \quad (XVII) \qquad \begin{array}{c} R^{10} \\ N \\ R^{12} \end{array} \quad (XVIII)$$

in welchen

25

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall,

t für die Zahl 1 oder 2 und

R¹⁰, R¹¹, R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

5

10

- (O) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-g) bis (I-7-g), in welchen A, B, D, L, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, R⁶, R⁷, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-7-a), in welchen A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
 - (α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XIX)

15

$$R^6-N=C=L$$
 (XIX)

in welcher

R⁶ und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

25

(β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XX)

$$R^6$$
 CI (XX)

in welcher

L, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

- 5 3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
 - W für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder Ethinyl steht,
 - X für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder Ethinyl steht,

10

- Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, C₂-C₆-Alkenyl oder Ethinyl steht,
- Z für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder -Ethinyl steht,

15

mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste W, X, Y oder Z für eine Kette mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen steht,

CKE für eine der Gruppen

20

für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Naphthyl, Hetaryl mit 5 bis 6 Ringatomen, Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Naphthyl-C₁-C₆-alkyl steht,

B für Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_8 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkyl steht, oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder ungesättigtes C₅-C₁₀-Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach oder zweifach durch C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, Halogen oder Phenyl substituiert sind oder

10

15

20

25

- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₃-C₆-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthaltende gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituierte Alkylendiyl, oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithioyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis achtgliedrigen Ring bildet oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl stehen, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₂-C₆-Alkandiyl, C₂-C₆-Alkendiyl oder C₄-C₆-Alkandiendiyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
 - D für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Hetaryl-C₁-C₆-alkyl mit 5 oder 6 Ringatomen steht, oder
 - A und D gemeinsam für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₃-C₆-Alkendiyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch eine Carbonylgruppe, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und

wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen:

Halogen, Hydroxy, Mercapto oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy, oder eine weitere C₃-C₆-Alkandiylgruppierung, C₃-C₆-Alkendiylgruppierung oder eine Butadienylgruppierung, die gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituiert ist oder in der gegebenenfalls zwei benachbarte Substituenten mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen weiteren gesättigten oder ungesättigten Cyclus mit 5 oder 6 Ringatomen bilden (im Fall der Verbindung der Formel (I-1) stehen A und D dann gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind beispielsweise für die weiter unten genannten Gruppen AD-1 bis AD-10), der Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, oder worin gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

$$\begin{array}{c}
O \\
II \\
C
\end{array}; \qquad C=N-R^{13} ; \qquad \begin{array}{c}
P^{13} \\
P^{14}
\end{array};$$

$$c^{OR^{15}}_{OR^{16}}$$
; $c^{SR^{15}}_{SR^{16}}$; $c^{SR^{17}}_{OR^{18}}$;

$$S_{S}^{R^{17}}$$
; $S_{R^{18}}^{O}$; $S_{R^{19}}^{O}$ oder

5

10

enthalten ist, oder

A und Q¹ gemeinsam für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch Halogen, Hydroxy, durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen substituiertes C₁-C₁0-Alkyl, C₁-C6-Alkoxy, C₁-C6-Alkylthio, C₃-C7-Cycloalkyl oder durch jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C6-Alkyl oder C₁-C6-Alkoxy substituiertes Benzyloxy oder Phenyl substituiertes C₃-C6-Alkandiyl oder C₄-C6-Alkendiyl stehen, welches außerdem gegebenenfalls eine der nachstehenden Gruppen

$$\begin{array}{c}
O \\
II \\
C
\end{array}; \qquad C = N - R^{13}; \qquad \qquad = N - N R^{13}; \\
C = N - R^{13}; \qquad \qquad = N - N R^{14}; \\
C = N - R^{13}; \qquad \qquad = N - N R^{14}; \\
C = N - R^{13}; \qquad \qquad = N - N R^{14}; \\
C = N - R^{13}; \qquad \qquad = N - N R^{14}; \\
C = N - R^{13}; \qquad \qquad = N - N R^{14}; \\
C = N - R^{13}; \qquad \qquad = N - N R^{14}; \\
C = N - R^{13}; \qquad \qquad = N - N R^{14}; \\
C = N - R^{13}; \qquad \qquad = N - N R^{14}; \\
C = N - R^{13}; \qquad \qquad = N - N R^{14}; \\
C = N - R^{13}; \qquad \qquad = N - N R^{14}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{14}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N - R^{15}; \qquad \qquad = N - N R^{15}; \\
C = N -$$

enthält oder durch eine C_1 - C_2 -Alkandiylgruppe oder durch ein Sauerstoffatom überbrückt ist oder

- Q^1 für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,
- ${\rm Q^2,\ Q^4,\ Q^5}$ und ${\rm Q^6}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen,

10

15

20

25

- Q³ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl steht, oder
- Q³ und Q⁴ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind,
 für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituierten C₃-C₇-Ring
 stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff
 oder Schwefel ersetzt ist,
- 15 G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^1$$
 (b), R^2 (c), $SO_2 R^3$ (d), R^6 R^5 (e), R^6 (g) steht

in welchen

- 20 E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
 - L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
 - M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-

Alkylthio-C₁-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder mehrere nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

5

für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio oder C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

10

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl,

15

für gegebenenfalls durch Halogen oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiertes 5-oder 6-gliedriges Hetaryl,

20

 $\label{eq:continuous} \begin{tabular}{ll} f\"{u}r gegebenen falls durch Halogen oder C_1-C_6-Alkyl substituiertes \\ Phenoxy-C_1-C_6-alkyl oder \\ \end{tabular}$

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy- C_1 - C_6 -alkyl steht,

25

 \mathbb{R}^2

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder

15

20

25

30

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₈-Alkenylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

R¹³ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-

C8-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkoxy steht,

5

R¹⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht, oder

R¹³ und R¹⁴ gemeinsam für C₄-C₆-Alkandiyl stehen,

10

 R^{15} und R^{16} gleich oder verschieden sind und für C_1 - C_6 -Alkyl stehen,oder

15

R¹⁵ und R¹⁶ gemeinsam für einen C₂-C₄-Alkandiylrest stehen, der gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist,

20

R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl stehen, oder

25

R¹⁷ und R¹⁸ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, bevorzugt für eine Carbonylgruppe oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl stehen, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

 R^{19} und R^{20} unabhängig voneinander für $C_1\text{-}C_{10}\text{-}Alkyl,\ C_2\text{-}C_{10}\text{-}Alkenyl,\ }$ $C_1\text{-}C_{10}\text{-}Alkoxy,\ C_1\text{-}C_{10}\text{-}Alkylamino,\ }$ $C_3\text{-}C_{10}\text{-}Alkenylamino,\ }$ Di- $(C_1\text{-}C_{10}\text{-}alkyl)$ amino oder Di- $(C_3\text{-}C_{10}\text{-}alkenyl)$ amino stehen.

- Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
 - W für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl oder Ethinyl steht,
- 10 X für C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl oder Ethinyl steht,
 - Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, C₂-C₄-Alkenyl oder Ethinyl steht,
- 15 Z für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl oder Ethinyl steht,

mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste W, X, Y oder Z für eine Kette mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen steht, wobei maximal nur einer der Reste W, X, Y oder Z für C_2 - C_4 -Alkenyl oder Ethinyl stehen darf,

20

CKE für eine der Gruppen

$$Q^3$$
 Q^4 Q^6 Q^6 Q^6 Q^6

A für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-4), (I-6) und (I-7)) jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

B für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht, oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes oder ungesättigtes C₅-C₇-Cycloalkyl stehen, worin gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch C₁-C₆-Alkyl, Trifluormethyl oder C₁-C₆-Alkoxy, substituiert ist oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C5-C6-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Sauerstoff- oder Schwefelatome enthaltende gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierte Alkylendiyl-

oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithiol-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet oder

5

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl stehen, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₂-C₄-Alkandiyl, C₂-C₄-Alkendiyl oder Butadiendiyl stehen,

10

D

für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl, für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-1)) für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht, oder

15

20

A und D gemeinsam für gegebenenfalls substituiertes C₃-C₅-Alkandiyl stehen, in welchem eine Methylengruppe durch eine Carbonylgruppe (nicht jedoch im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)), Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein kann, wobei als Substituenten C₁-C₂-Alkyl in Frage kommen oder

25

A und D (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10 stehen:

30

A und Q^1 gemeinsam für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleich oder verschieden durch C_1 - C_2 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy

substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl stehen, oder

- Q1 für Wasserstoff steht,
- Q^2 für Wasserstoff steht,

10

15

20

- Q⁴, Q⁵ und Q⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl stehen,
- Q³ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, oder gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl steht, oder
- Q³ und Q⁴ gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituierten gesättigten C₅-C₆-Ring stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
 - G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^{1}$$
 (b), R^{2} (c), $SO_{\overline{2}}R^{3}$ (d), R^{5} (e), R^{5} (e), R^{7} (g) steht,

in welchen

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht.
- 25 R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in

welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff ersetzt sind,

5

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Halogenalkyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht,

10

R² für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl,

für gegebenenfalls durch C_1 - C_2 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder

15

für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

20

R³ für gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl steht,

25

R⁴ für C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₄-Alkenylthio, C₃-C₆-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,

30

R⁵ für C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Alkylthio steht,

20

25

' . ·

- R⁶ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl steht,
- R⁷ für C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl steht,
- 10 R⁶ und R⁷ zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten C₅-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
- Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 dass
 - W für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, Vinyl, oder Ethinyl steht,
 - X für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Vinyl, oder Ethinyl steht,
 - Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, Vinyl oder Ethinyl steht,
 - Z für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Butyl, Vinyl oder Ethinyl steht,

mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste W, X, Y oder Z für eine Kette mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen steht, wobei maximal nur einer der Reste W, X, Y oder Z für Vinyl oder Ethinyl stehen darf,

30 CKE für eine der Gruppen

10

15

A
$$O^{-G}$$

B O^{-G}

A O^{-G}

A O^{-G}

B O^{-G}

A O^{-G}

A O^{-G}

B O^{-G}

A O^{-G}

A O^{-G}

A O^{-G}

B O^{-G}

(3), A O^{-G}

(4),
A O^{-G}

A O^{-G}

(6),
A O^{-G}

A O^{-G}

(7) steht,

A für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl und nur im Fall der Verbindungen der Formel (I-5) für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl steht,

B für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht, oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₅-C₆-Cycloalkyl stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy substituiert ist oder

A, B	und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C6-Cycloalky
	stehenl, welches durch mit zwei nicht direkt benachbarten Sauer-
	stoffatomen enthaltende Alkylendioxyl-Gruppe substituiert ist,

und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C5-C6-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl stehen, worin zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für C2-C4-Alkandiyl oder C2-C4-Alkendiyl oder Butadiendiyl stehen,

10

15

D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes $C_1\text{-}C_4\text{-}Alkyl, \quad C_3\text{-}C_4\text{-}Alkenyl, \quad C_1\text{-}C_4\text{-}Alkoxy\text{-}C_2\text{-}C_3\text{-}alkyl, \quad Cyclo-level of the control o$ propyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl oder (jedoch nicht im Fall der Verbindungen der Formeln (I-1)) für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht,

oder

20

A und D gemeinsam für gegebenenfalls substituiertes C3-C4-Alkandiyl stehen, worin gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

25

- A und Q1 gemeinsam für gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Methyl oder Methoxy substituiertes C3-C4-Alkandiyl stehen, oder
- Q^1

 Q^2

für Wasserstoff steht,

für Wasserstoff steht.

30

 Q^4 , Q^5 und Q^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen,

15

20

25

- Q3 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl steht, oder
- Q³ und Q⁴ gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an den sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach durch Methyl oder Methoxy substituierten gesättigten C₅-C₆-Ring stehen.
 - G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$\mathbb{R}^1$$
 (b), \mathbb{R}^2 (c) steht,

in welchen

- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- R¹ für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-alkyl, C₁-C₂-Alkylthio-C₁-alkyl oder gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl oder Cyclohexyl,

für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl steht,

- R² für jeweils gegebenenfalls durch Fluor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl, Phenyl oder Benzyl steht.
- 30 6. Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

15

25

- W für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder i-Propyl steht,
- X für Methyl, Ethyl, i-Propyl oder Vinyl steht,
- Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, Vinyl oder Ethinyl steht,
- Z für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder i-Butyl steht,
- mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste W, X, Y oder Z für eine Kette mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen steht, wobei maximal nur einer der Reste W, X, Y oder Z für Vinyl oder Ethinyl stehen darf,

CKE für eine der Gruppen

 $A \longrightarrow G$ $A \longrightarrow$

- A für Methyl steht,
- 20 B für Methyl steht,
 - A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₅-C₆-Cycloalkyl stehen, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy substituiert ist,

A und B gemeinsam für

- D für Wasserstoff oder (jedoch nicht im Fall der Verbindung der Formel (I-1)) für durch Fluor substituiertes Phenyl steht,
- G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$\mathbb{R}^1$$
 (b) oder \mathbb{R}^2 (c) steht

10

5

R¹ für C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxymethyl steht,

R² für C₁-C₄-Alkyl steht,

für CKE = (6) stehen

A und Q^1 gemeinsam für C_3 - C_4 -Alkyandiyl und

B und Q² jeweils für Wasserstoff.

20

7. Verbindungen der Formel (II)

$$A \xrightarrow{CO_2R^8} B$$

$$D \xrightarrow{N} \bigcup_{O(II)V} X$$

$$Z$$

$$(II)$$

- 226 -

in welcher

A, B, D, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

5 8. Verbindungen der Formel (III)

$$\begin{array}{c} A \\ CO_2R^8 \\ O \\ V \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} X \\ Y \\ \end{array}$$

$$(III)$$

in welcher

10 A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

9. Verbindungen der Formel (IV)

in welcher

20

A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

V für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht.

10. Verbindungen der Formel (VI)

15

in welcher

5 W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht.

11. Verbindungen der Formel (VIII)

 R^8O_2C A B O X Y Y Y Y

in welcher

A, B, Q^1 , Q^2 , W, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, und

R⁸ für Alkyl steht.

12. Verbindungen der Formel (IX)

$$R^8O_2C$$
 Q^5
 Q^6
 X
 Q^6
 X
 Q^8
 Q^8

in welcher

A, B, Q^3 , Q^4 , Q^5 , Q^6 , W, X, Y and Z die oben angegebene Bedeutung haben

5

und

R⁸ für Alkyl steht.

10 13. Verbindungen der Formel (XXV)

$$Y \longrightarrow X$$
 CO_2H
 (XXV)

in welcher

15

W, X, Y und Z

die oben angegebene Bedeutung haben und

Y außerdem für -C≡C-Si(CH $_3$) $_3$ stehen kann.

14. Verbindungen der Formel (XXII)

20

- 229 -

in welcher

W, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

5 Hal für Chlor oder Brom steht.

15. Verbindungen der Formel (XXX)

$$Y \longrightarrow X$$
 CO_2R^8
(XXX)

10

in welcher

W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben und

15 Y außerdem für -C≡C-Si(CH₃)₃ stehen kann.

16. Verbindungen der Formel (XLII)

$$V = V$$

$$V$$

20

in welcher

W, X, Y und R8' die oben angegebene Bedeutung haben und

25 Z' für Alkyl steht.

WO 01/74770 PCT/EP01/03215

- 230 -

- 17. Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
- 18. Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und unerwünschten
 5 Pflanzenbewuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 19. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und unerwünschtem Pflanzenbewuchs.
 - 20. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
 - 21. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und Herbiziden.

15

In ional Application No PCT/EP 01/03215

A. CLASSIF IPC 7	CO7D207/38 C07D209/54 C07D491/ A01N43/90 C07C233/51 C07D309/ C07D307/94 C07C69/757 C07D309/	14 C07C233/52	A01N43/12
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classification	tion and IPC	
B. FIELDS			
Minimum do IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classificatio CO7D A01N CO7C	n symbols)	
Documentat	on searched other than minimum documentation to the extent that su	uch documents are included in the	ne fields searched
Electronic di EPO-Ini	ata base consulted during the international search (name of data bas	e and, where practical, search to	erms used)
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages	Relevant to claim No.
Х	WO 96 25395 A (BAYER AG ;FISCHER (DE); BRETSCHNEIDER THOMAS (DE); 22 August 1996 (1996-08-22) cited in the application the whole document	REINER HAGEMANN)	1-21
X	EP 0 355 599 A (BAYER AG) 28 February 1990 (1990-02-28) cited in the application Seite 34, Verbindungen 172,173 claims 1,5,6,15		1-21
X	US 4 613 617 A (SOUSA ANTHONY A) 23 September 1986 (1986-09-23) cited in the application column 1, line 65 -column 2, line column 2, line 55 - line 56	· • 46	1-21
		- /	
X Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members	s are listed in annex.
"A" docum consider filing of the citation other "P" docum	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or	clièd to understand the prir invention "X" document of particular relev- cannot be considered nove involve an inventive step w "Y" document of particular relev- cannot be considered to in- document is combined with	onflict with the application but inciple or theory underlying the ance; the claimed invention all or cannot be considered to then the document is taken alone ance; the claimed invention volve an inventive step when the one or more other such doculeing obvious to a person skilled
i i	actual completion of the international search 3 June 2001	Date of mailing of the Interr	national search report
<u> </u>	mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Seymour, L	

onal Application No PCT/EP 01/03215

A. CLASSIF IPC 7	acation of subject matter A01N35/06		
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	tion and IPC	
B. FIELDS			
Minimum do	cumentation searched (classification system followed by classification	n symbols)	
Documentati	ion searched other than minimum documentation to the extent that su	uch documents are included in the fields se	earched
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data bas	e and, where practical, search terms used) .
C. DOCUME Category °	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Went nepsens	Colourant to claim No
Caregory	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to claim No.
Х	US 4 409 153 A (HODAKOWSKI LEONAR	D E)	1-21
	11 October 1983 (1983-10-11) cited in the application		
	column 1, line 8 -column 2, line	3	
	example 36	•	
χ	US 4 256 659 A (WHEELER THOMAS N)		1-21
	17 March 1981 (1981-03-17)		
	cited in the application column 1, line 9 - line 49		
	column 2, line 38 - line 39		
		/	
	·		
	· ,		
X Funt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	ìn annex.
° Special ca	stegories of cited documents :	"T" later document published after the inte or priority date and not in conflict with	rnational filing date
consid	ent defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance	cited to understand the principle or the invention	
filing o	alde	"X" document of particular relevance; the c cannot be considered novel or cannot	be considered to
which	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another n or other special reason (as specified)	involve an inventive step when the do "Y" document of particular relevance; the c	laimed invention
"O" docum	ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	cannot be considered to involve an im document is combined with one or mo ments, such combination being obvious	re other such docu-
'P' docume	ent published prior to the international filing date but	in the art. *&* document member of the same patent	
Date of the	actual completion of the International search	Date of mailing of the International sea	arch report
8	June 2001	·	
Name and	mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		
{	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nt, Fax: (+31-70) 340-3016	Seymour, L	

In nal Application No
PCT/EP 01/03215

		 ···
C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Х	DE 28 13 341 A (UNION CARBIDE CORP) 5 October 1978 (1978-10-05) cited in the application page 67, line 5 page 68, line 5 page 107, line 3 page 109, line 4 page 110, line 2 page 125, line 3 claims 1,15,19	1-21
X	US 4 351 666 A (KOERWER JOHN F) 28 September 1982 (1982-09-28) cited in the application column 1, line 37 -column 2, line 10 Spalte 7-8, Verbindungen 30-32	1-21

International application No. PCT/EP 01/03215

Continuation of Field I.2

The initial phase of the search revealed a very large number of documents which are prejudicial as to novelty. This number is so large that it is impossible to establish the scope of protection that could rightfully be sought for the patent claims in their entirety (PCT Article 6). For these reasons, it appears to be impossible to conduct a meaningful search covering the entire scope of the patent claims.

Since no clear characteristic feature can be identified in the dependent claims or examples, only one selection of documents which are prejudicial as to novelty was listed in the search report.

The applicant is therefore advised that patent claims or sections of patent claims laid to inventions for which no international search report was drafted normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). Similar to the authority entrusted with the task of carrying out the international preliminary examination, the EPO also does not generally carry out a preliminary examination of subject matter for which no search has been conducted. This is also valid in the case when the patent claims have been amended after receipt of the international search report (PCT Article 19), or in the case when the applicant submits new patent claims pursuant to the procedure in accordance with PCT Chapter II.

Information on patent family members

onal Application No PCT/EP 01/03215

					
Patent document cited in search report		Publication date		atent family member(s)	Publication date
WO 9625395	A	22-08-1996	DE AU BR CN EP HU	19543864 A 4715896 A 9606956 A 1173866 A 0809629 A 9800031 A	14-08-1996 04-09-1996 28-10-1997 18-02-1998 03-12-1997 28-05-1998
			JP ZA	11500114 T 9601107 A	06-01-1999 28-08-1996
EP 0355599	Α	28-02-1990	DE DE AU AU AU BR	3831852 A 3913682 A 1501892 A 619583 B 4008989 A 8904174 A	22-02-1990 31-10-1990 06-08-1992 30-01-1992 22-02-1990 10-04-1990
			DE DK ES HU HU	58904405 D 407389 A 2054951 T 52917 A 206601 B	24-06-1993 21-02-1990 16-08-1994 28-09-1990 28-12-1992
·	•		JP JP KR US US ZA	2111773 A 2872288 B 136910 B 4985063 A 5142065 A 8906307 A	24-04-1990 17-03-1999 25-04-1998 15-01-1991 25-08-1992 27-06-1990
US 4613617		23-09-1986	US None	5091537 A	25-02-1992
US 4409153	A	11-10-1983	US	4489012 A	18-12-1984
US 4256659	Α	17-03-1981	US AR AU AU BR CA	4209532 A 226150 A 525258 B 3450178 A 7801840 A 1113959 A	24-06-1980 15-06-1982 28-10-1982 04-10-1979 02-01-1979 08-12-1981
			CH CH CH	635561 A 635061 A 632394 A	15-04-1983 15-03-1983 15-10-1982
			DE DE EG	2813341 A 2857480 C 13409 A	05-10-1978 12-02-1987 31-12-1982 01-12-1978
			DE DE ES ES ES FR GB	2813341 A 2857480 C 13409 A 468289 A 472194 A 472195 A 472196 A 2385674 A 1567300 A	12-02-1987 31-12-1982 01-12-1978 16-02-1979 16-02-1979 16-10-1979 27-10-1978 14-05-1980
			DE DE EG ES ES ES FR	2813341 A 2857480 C 13409 A 468289 A 472194 A 472195 A 472196 A 2385674 A	12-02-1987 31-12-1982 01-12-1978 16-02-1979 16-02-1979 16-10-1979 27-10-1978

Information on patent family members

Ir onal Application No
PCT/EP 01/03215

Patent document cited in search report		Publication date	ſ	Patent family member(s)	Publication date
US 4256659	A	-l	US	4257858 A	24-03-1981
			US	4256657 A	17-03-1981
DE 2813341	Α	05-10-1978	us	4422870 A	27-12-1983
			US	4209532 A	24-06-1980
			AR	226150 A	15-06-1982
			AU	525258 B	28-10-1982
			ΑU	3450178 A	04-10-1979
			BE BR	865373 A	28-09-1978
			CA	7801840 A 1165769 A	02-01-1979 17-04-1984
٠			CH	635561 A	15-04-1983
			CH	635061 A	15-04-1983
			CH	632394 A	15-10-1982
			DE	2857480 C	12-02-1987
			ĒĞ	13409 A	31-12-1982
			FR	2385674 A	27-10-1978
			GB	1567300 A	14-05-1980
			GR	72815 A	06-12-1983
			IN	150370 A	18-09-1982
			IN	148697 A	16-05-1981
			IT	1111445 B	13-01-1986
			JP	1052375 B	08-11-1989
			JP JP	53149958 A 59089603 A	27-12-1978 23-05-1984
			NL	7803296 A,B,	02-10-1964
			NZ	·186809 A	12-09-1980
			PT	67818 A	01-04-1978
	,		TR	20486 A	30-07-1981
		i	US	4659372 A	21-04-1987
		•	ZA	7801724 A	28-03-1979
			CA	1113959 A	08-12-1981
			ES	468289 A	01-12-1978
			ES	472194 A	16-02-1979
			ES	472195 A	16-02-1979
			ES	472196 A	16-10-1979
			TR	20485 A 4256658 A	30-07-1981
			US US	4257858 A	17-03-1981 24-03-1981
			US	4257656 A 4256657 A	17-03-1981
	•		US	4256659 A	17-03-1981
US 4351666	———— А	28-09-1982	NON		

in nales Aktenzeichen PCT/EP 01/03215

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07D207/38 C07D209/54 C07D491/10 A01N43/36 A01N43/38 C07C233/51 A01N43/90 C07D309/14 C07C233/52 A01N43/12 C07C49/733 C07D307/94 C07C69/757 C07D309/38 A01N43/16 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) CO7D A01N CO7C Recherchlerte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. χ WO 96 25395 A (BAYER AG ; FISCHER REINER 1-21 (DE); BRETSCHNEIDER THOMAS (DE); HAGEMANN) 22. August 1996 (1996-08-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument χ EP 0 355 599 A (BAYER AG) 1-21 28. Februar 1990 (1990-02-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 34, Verbindungen 172,173 Ansprüche 1,5,6,15 χ US 4 613 617 A (SOUSA ANTHONY A) 1-21 23. September 1986 (1986-09-23) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 65 - Spalte 2, Zeile 46 Spalte 2, Zeile 55 - Zeile 56 -/--Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Χ Slehe Anhang Patentfamilie *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Priorilätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den algemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorle angegeben ist 'E' älleres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen deser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 8. Juni 2001 22/06/2001 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, ----Seymour, L Fax: (+31-70) 340-3016

ir nales Aktenzeichen PCT/EP 01/03215

a. klassif IPK 7	IZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A01N35/06		
	ernationalen Pateniklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	ifikation und der IPK	
	ICHIERTE GEBIETE	a)	
Hecherchier	er Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole	- ,	!
Recherchiert	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	veit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während der	r internationalen Recherche konsultlerte elektronische Datenbank (Na	me der Datenbank und evtl. verwendete S	Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
Х	US 4 409 153 A (HODAKOWSKI LEONARI 11. Oktober 1983 (1983-10-11)	D E)	1-21
	in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 8 -Spalte 2, Zeil Beispiel 36	e 3	
Х	US 4 256 659 A (WHEELER THOMAS N) 17. März 1981 (1981–03–17) in der Anmeldung erwähnt		1–21
	Spalte 1, Zeile 9 - Zeile 49 Spalte 2, Zeile 38 - Zeile 39		
	<u>-</u>	/	
1			
			,
X Wei	I tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert,	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlich	t worden ist und mit der
aberr	milicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu Erfindung zugrundeliegenden Prinzlps Theorie angegeben ist	r zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden
Anme	eldedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-	"X" Veröffentlichung von besonderer Beder kann allein aufgrund dieser Veröffentli	chung nicht als neu oder auf
scheir ander	nen zu lässen, oder durch die das Veröffentlichungsdaturn einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	erfinderischer Tätigkeit beruhend betra "Y" Veröffentlichung von besonderer Bede	utung: die beanspruchte Erfindung
ausge	der die aus einem anderen besonderen Grand angegeben ist (wie ertlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,	kann nicht als auf erfinderischer Tätigt werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in	einer oder mehreren anderen
eine f	Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	diese Verbindung für einen Fachmann *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselber	naheliegend ist
Datum des	Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	echerchenberichts
8	3. Juni 2001		
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl,	Ca.,	
1	Fax: (+31-70) 340-3016	Seymour, L	

In nales Aktenzeichen
PCT/EP 01/03215

C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kom	nmenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 28 13 341 A (UNION CARBIDE CORP) 5. Oktober 1978 (1978-10-05) in der Anmeldung erwähnt Seite 67, Zeile 5 Seite 68, Zeile 5 Seite 107, Zeile 3 Seite 109, Zeile 4 Seite 110, Zeile 2 Seite 125, Zeile 3 Ansprüche 1,15,19		1-21
X	US 4 351 666 A (KOERWER JOHN F) 28. September 1982 (1982-09-28) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 37 -Spalte 2, Zeile 10 Spalte 7-8, Verbindungen 30-32		1-21
	-		

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Die Recherche ergab in ihrer Anfangsphase eine sehr große Zahl neuheitsschädlicher Dokumente. Diese Zahl ist so groß, daß sich unmöglich feststellen läßt, für was in der Gesamtheit der Patentansprüche eventuell noch zu Recht Schutz begehrt werden könnte (Art. 6 PCT). Aus diesen Gründen erscheint eine sinnvolle Recherche über den gesamten Bereich der Patentansprüche unmöglich.

Da kein eindeutiges Unterscheidungsmerkmal bei den abhängigen Ansprüchen bzw. Beispielen erkennbar ist, wurde im Recherchenbericht lediglich eine Auswahl neuheitschädlicher Dokumente aufgeführt.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int ales Aktenzeichen
PCT/EP 01/03215

					V-V	01/03215
	echerchenbericht tes Patentdokum		Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO	9625395	Α	22-08-1996	DE	19543864 A	14-08-1996
				AU	4715896 A	04-09-1996
				BŖ	9606956 A	28-10-1997
				CN	1173866 A	18-02-1998
				EP	0809629 A	03-12-1997
				HU	9800031 A	28-05-1998
				JP	11500114 T	06-01-1999
				ZA 	9601107 A	28-08-1996
EP	0355599	Α	28-02-1990	DE	3831852 A	22-02-1990
				DE	3913682 A	31-10-1990
				AU	1501892 A	06-08-1992
				AU	619583 B	30-01-1992
				AU	4008989 A	22-02-1990
				BR	8904174 A	10-04-1990
				DE DK	58904405 D 407389 A	24-06-1993 21-02-1990
			•	ES	2054951 T	16-08-1994
	•			HU	52917 A	28-09-1990
	•			HU	206601 B	28-12-1992
				JP	2111773 A	24-04-1990
		•		ĴΡ	2872288 B	17-03-1999
				KR	136910 B	25-04-1998
				ÜS	4985063 A	15-01-1991
				ÜS	5142065 A	25-08-1992
				ŽĀ	8906307 A	27-06-1990
••				US	5091537 A	25-02-1992
US	4613617	A	23-09-1986	KEIN	VE	
US	4409153	Α	11-10-1983	US	4489012 A	18-12-1984
US	4256659	Α	17-03-1981	บร	4209532 A	24-06-1980
•				AR	226150 A	15-06-1982
				AU	525258 B	28-10-1982
	•			UΑ	3450178 A	04-10-1979
						00 01 1070
				BR	7801840 A	02-01-1979
				BR CA	7801840 A 1113959 A	08-12-1981
	· ·			BR CA CH	7801840 A 1113959 A 635561 A	08-12-1981 15-04-1983
	<i>:</i>			BR CA CH CH	7801840 A 1113959 A 635561 A 635061 A	08-12-1981 15-04-1983 15-03-1983
	:			BR CA CH CH CH	7801840 A 1113959 A 635561 A 635061 A 632394 A	08-12-1981 15-04-1983 15-03-1983 15-10-1982
,.	<i>:</i>			BR CA CH CH CH DE	7801840 A 1113959 A 635561 A 635061 A 632394 A 2813341 A	08-12-1981 15-04-1983 15-03-1983 15-10-1982 05-10-1978
e 41	<i>:</i>		·	BR CA CH CH DE DE	7801840 A 1113959 A 635561 A 635061 A 632394 A 2813341 A 2857480 C	08-12-1981 15-04-1983 15-03-1983 15-10-1982 05-10-1978 12-02-1987
 ::	:			BR CA CH CH DE DE EG	7801840 A 1113959 A 635561 A 635061 A 632394 A 2813341 A 2857480 C 13409 A	08-12-1981 15-04-1983 15-03-1983 15-10-1982 05-10-1978
	:			BR CA CH CH DE DE	7801840 A 1113959 A 635561 A 635061 A 632394 A 2813341 A 2857480 C	08-12-1981 15-04-1983 15-03-1983 15-10-1982 05-10-1978 12-02-1987 31-12-1982
	:			BR CA CH CH DE EG ES	7801840 A 1113959 A 635561 A 635061 A 632394 A 2813341 A 2857480 C 13409 A 468289 A	08-12-1981 15-04-1983 15-03-1983 15-10-1982 05-10-1978 12-02-1987 31-12-1982 01-12-1978
				BR CH CH CDE ES ES	7801840 A 1113959 A 635561 A 635061 A 632394 A 2813341 A 2857480 C 13409 A 468289 A	08-12-1981 15-04-1983 15-03-1983 15-10-1982 05-10-1978 12-02-1987 31-12-1982 01-12-1978 16-02-1979
				BR CH CH CDE ES ES ES	7801840 A 1113959 A 635561 A 635061 A 632394 A 2813341 A 2857480 C 13409 A 468289 A 472194 A 472195 A	08-12-1981 15-04-1983 15-03-1983 15-10-1982 05-10-1978 12-02-1987 31-12-1982 01-12-1978 16-02-1979
				BR CH CH CH DE ESS FR GB	7801840 A 1113959 A 635561 A 635061 A 632394 A 2813341 A 2857480 C 13409 A 468289 A 472194 A 472195 A 472196 A 2385674 A 1567300 A	08-12-1981 15-04-1983 15-03-1983 15-10-1982 05-10-1978 12-02-1987 31-12-1982 01-12-1978 16-02-1979 16-02-1979 16-10-1979 27-10-1978 14-05-1980
				BR CH CH CH DE ESS FR GR GR	7801840 A 1113959 A 635561 A 635061 A 632394 A 2813341 A 2857480 C 13409 A 468289 A 472194 A 472195 A 472196 A 2385674 A 1567300 A 72815 A	08-12-1981 15-04-1983 15-03-1983 15-10-1982 05-10-1978 12-02-1987 31-12-1982 01-12-1978 16-02-1979 16-02-1979 16-10-1979 27-10-1978 14-05-1980 06-12-1983
				BR CH CH CDE ESS ES FR GR JP	7801840 A 1113959 A 635561 A 635561 A 632394 A 2813341 A 2857480 C 13409 A 468289 A 472194 A 472195 A 472196 A 2385674 A 1567300 A 72815 A 1052375 B	08-12-1981 15-04-1983 15-03-1983 15-10-1982 05-10-1978 12-02-1987 31-12-1982 01-12-1978 16-02-1979 16-02-1979 16-10-1979 27-10-1978 14-05-1980 06-12-1983 08-11-1989
				BR CH CH CH DE ESSS FR GR JP JP	7801840 A 1113959 A 635561 A 635561 A 635061 A 632394 A 2813341 A 2857480 C 13409 A 468289 A 472194 A 472195 A 472196 A 2385674 A 1567300 A 72815 A 1052375 B 53149958 A	08-12-1981 15-04-1983 15-03-1983 15-10-1982 05-10-1978 12-02-1987 31-12-1982 01-12-1978 16-02-1979 16-02-1979 16-10-1979 27-10-1978 14-05-1980 06-12-1983 08-11-1989 27-12-1978
				BRACH CHECHES SSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSSS	7801840 A 1113959 A 635561 A 635061 A 632394 A 2813341 A 2857480 C 13409 A 468289 A 472194 A 472195 A 472196 A 2385674 A 1567300 A 72815 A 1052375 B 53149958 A 7803296 A,B,	08-12-1981 15-04-1983 15-03-1983 15-10-1982 05-10-1978 12-02-1987 31-12-1982 01-12-1978 16-02-1979 16-02-1979 16-10-1979 27-10-1978 14-05-1980 06-12-1983 08-11-1989 27-12-1978
				BR CH CH CH DE ESSS FR GR JP NL NZ	7801840 A 1113959 A 635561 A 635561 A 635061 A 632394 A 2813341 A 2857480 C 13409 A 468289 A 472194 A 472195 A 472196 A 2385674 A 1567300 A 72815 A 1052375 B 53149958 A 7803296 A,B, 186809 A	08-12-1981 15-04-1983 15-03-1983 15-10-1982 05-10-1978 12-02-1987 31-12-1982 01-12-1979 16-02-1979 16-02-1979 27-10-1978 14-05-1980 06-12-1983 08-11-1989 27-12-1978 02-10-1978 12-09-1980
				BRACHHCCHE DE ESSSRBR GPPNLZT	7801840 A 1113959 A 635561 A 635561 A 635061 A 632394 A 2813341 A 2857480 C 13409 A 468289 A 472194 A 472195 A 472196 A 2385674 A 1567300 A 72815 A 1052375 B 53149958 A 7803296 A,B, 186809 A 67818 A	08-12-1981 15-04-1983 15-03-1983 15-10-1982 05-10-1978 12-02-1987 31-12-1982 01-12-1978 16-02-1979 16-02-1979 27-10-1978 14-05-1980 06-12-1983 08-11-1989 27-12-1978 02-10-1978 12-09-1980 01-04-1978
				BR CH CH CH DE ESSS FR GR JP NL NZ	7801840 A 1113959 A 635561 A 635561 A 635061 A 632394 A 2813341 A 2857480 C 13409 A 468289 A 472194 A 472195 A 472196 A 2385674 A 1567300 A 72815 A 1052375 B 53149958 A 7803296 A,B, 186809 A	08-12-1981 15-04-1983 15-03-1983 15-10-1982 05-10-1978 12-02-1987 31-12-1982 01-12-1978 16-02-1979 16-02-1979 27-10-1978 14-05-1980 06-12-1983 08-11-1989 27-12-1978 02-10-1978 12-09-1980

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

r males Aktenzeichen
PCT/EP 01/03215

	cherchenberich es Patentdokur		Datum der Veröffentlichung		tglied(er) der atentfamille	Datum der Veröffentlichung
US 4	4256659	A	! _	US	4257858 A	24-03-1981
				US	4256657 A	17-03-1981
DE :	2813341	 A	05-10-1978	US	4422870 A	27-12-1983
				US	4209532 A	24-06-1980
				AR	226150 A	15-06-1982
				AU	525258 B	28-10-1982
				AU	3450178 A	04-10-1979
				BE	865373 A	28-09-1978
				₿R	7801840 A	02-01-1979
				CA	1165769 A	17-04-1984
				CH	635561 A	15-04-1983
				CH	635061 A	15-03-1983
				CH	632394 A	15-10-1982
				DE	2857480 C	12-02-1987
				EG	13409 A	31-12-1982
				FR GB	2385674 A 1567300 A	27-10-1978 14-05-1980
				GR	72815 A	06-12-1983
				IN	150370 A	18-09-1982
				ĬN	148697 A	16-05-1981
				IT	1111445 B	13-01-1986
				ĴΡ	1052375 B	08-11-1989
				ĴΡ	53149958 A	27-12-1978
	•			JP	59089603 A	23-05-1984
				NL	7803296 A,B,	02-10-1978
				NZ	186809 A	12-09-1980
				PT	67818 A	01-04-1978
	• .			TR	20486 A	30-07-1981
				US	4659372 A	21-04-1987
				ZA	7801724 A	28-03-1979
				CA	1113959 A	08-12-1981
				ES	468289 A	01-12-1978
•				ES	472194 A	16-02-1979
				ES	472195 A	16-02-1979
				ES	472196 A	16-10-1979
				TR US	20485 A 4256658 A	30-07-1981
				US US	4250658 A 4257858 A	17-03-1981 24-03-1981
				US	425/658 A 4256657 A	17-03-1981
				US	4256659 A	17-03-1981
US	4351666	Α	28-09-1982	KEIN	IE .	